Die Gewinnung und Verwertung von Kiesen aus oberschlesischen Lagerstätten Typ „Bleischarley".

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Jngenieurs genehmigte

DISSERTATION.

Vorgelegt von

Dipl.-Jng. **Kurt Patzschke**
aus Breslau.

Referent: Prof. Dr.-Jng. W. Groß.
Korreferent: Prof. Dr.-Jng. V. Tafel.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1934.

Breslau.

Inhaltsangabe.

	Seite
Allgemeiner Teil	
Beschreibung der in diesen metasomatischen Lagerstätten auftretenden Erze, besonders der Kiese, und die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten in der nassmechanischen Aufbereitung	1 - 4
I. Gewinnung von Stuff- und Waschkiesen in der nassmechanischen Aufbereitung	5 - 8
II. Verwertung der in der nassmechanischen Aufbereitung erzeugten Stuff- und Waschkiese	
a) Abrösten der Kiese, Chlorieren und Laugen der Abbrände für die Herstellung von Lithopone	9
b) Verarbeitung der Abbrände auf hüttenmännischem Wege (Schachtofen, Wälz)	10 - 11
c) Trennung der Abbrände auf Magnetscheidern	12
d) Nassmechanische Aufbereitung der Abbrände mit anschliessender Flotation der Blei- und Zinksulfide	13 - 25
e) Abrösten der Waschkiese vor der Flotation	26 - 31
Zusammenfassung	32
III. Gewinnung von Flotationskiesen hinter der Blei/Zinkflotation der Roherze	
a) Schwierigkeiten dieses Verfahrens	33 - 39
b) hierzu notwendige Reagenzien und Apparate	40 - 43
IV. Verwertung dieser Flotationskiese	
a) Physikalisches und chemisches Verhalten des Flotationskieses beim Abrösten (Flugstaub, Arsengehalt und Bleigehalt)	44 - 47
b) Nebenprodukte bei der Abröstung (Abbrand, Thallium- und Bleigewinnung aus Flugstäuben)	48 - 50
Zusammenfassung	51
Volkswirtschaftliche Bedeutung	52 - 53

Allgemeiner Teil.

Über die Lagerstätte Typ "Bleischarley" sind in den letzten Jahren eine ganze Anzahl Veröffentlichungen erschienen, so dass der geologische Bau und die Entstehung dieser Vorkommen wohl als geklärt anzusehen sind. Ich erwähne unter diesen Arbeiten nur folgende:

Krusch: ("Über kolloidale Vorgänge bei der Entstehung der oberschlesischen Blei-Zinkerzlagerstätte." (Ztschrf.d.Oberschles.Berg- u.Hüttenm.Vereins 1929, H. 6, S. 284 - 344.)

Duwensee: ("Die Oberschlesische Blei-Zinkerzlagerstätte auf Grund der Ergebnisse der geologischen Untersuchung der Deutsch-Bleischarleygrube." (Metall und Erz 1929, H. 19, S. 481.)

Stappenbeck: ("Ausbildung und Ursprung der oberschlesischen Blei-Zinkerzlagerstätten." (Archiv f.Lagerstättenforschung, Heft 41, Geolog.Landesanstalt, Februar 1928.)

Seidl: ("Die oberschlesische Zinkerzlagerstätte." (Ztschrf.d.Oberschles.Berg- u.Hüttenm.Vereins 1927, H. 11 und 12.)

Raefler: ("Brauneisenerzlagerstätten Oberschlesiens." 1915.)

Ferner verweise ich auf verschiedene mineralogisch-chemische Arbeiten, z.B.:

Berg: ("Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe." Leipzig 1929.)

Ehrenberg: ("Das Auftreten und die Eigenschaften ehemaliger FeS_2-Gele, insbesondere auf metasomatischen Blei-Zinkerzlagerstätten." (N.Jb.f.Min., Beil.-Bd. 57 A, 1928, Mügge-Festschrf.)

Schneiderhöhn: ("Mikroskopische Untersuchung arsenhaltiger und arsenverdächtiger Erze der Deutsch-Bleischarleygrube." 1928. Veröffentlicht in "Chemie der Erde", Bd. 5, 1930, S. 385.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545806_0033

Wernicke: ("Die Erzmineralien der Deutsch-Bleischarley-grube." Bergmännische Diplomarbeit 1928 Freiberg i/Sa. Bergakademie.)

Bernauer: ("Die Kolloidchemie als Hilfswissenschaft der Mineralogie und Lagerstättenlehre und ihre Anwendung auf die metasomatischen Blei-Zink-lagerstätten." Berlin 1924.),

so dass auch von Seiten der Mineralogie und Mikroskopie wenigstens zunächst für Zwecke der Aufbereitung alles Wünschenswerte getan ist.

Über die Erzführung der Lagerstätte sei hier nur so viel gesagt, wie zur Erklärung der Schwierigkeiten in der Aufbereitung und Flotation notwendig ist. Die Vererzung der Lagerstätte ist in mehreren Abfolgen vor sich gegangen. Daraus ergibt sich die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Mineralarten.

Bei den Zinkerzen unterscheidet man:

als 1. Abfolge eine löcherig-poröse Ausbildung, die sogenannte Erdblende,

als 2. Abfolge die sogenannte Schalenblende mit kuglig-schaligem Aufbau, zum grössten Teil innig verwachsen mit Bleiglanz.

Die ältere, die Erdblende, ist wohl durch Verdrängung von Dolomit in alkalischen Lösungen entstanden, die Schalenblende dagegen wohl bei niedrigen Temperaturen aus schwach sauren Lösungen, wahrscheinlich über den Gel-Zustand, sie enthält deswegen auch wesentliche Beimengungen von Blei-, Eisen-, Antimon- und Arsenmineralien. (Bleiglanz, Kies, Jordanit und Meneghinit).

Ebenso wurden mehrere Abfolgen von Bleimineralien festgestellt. Als 3. Mineral, das für die Aufbereitung schwierigste, ist der Kies zu nennen. Hier unterscheidet Wernicke 3 Abfolgen:

1. den reinsten Kies, den sogen.Strahlkies mit grobstengligem, kristallinen Aufbau, der gegen Verwitterung sehr widerstandsfähig und praktisch arsenfrei ist,
2. den Kiesglaskopf, ebenfalls aus dem Gel entstanden, schon stärker verunreinigt durch Zink, Blei und Arsen,
3. die Hauptrolle in der Lagerstätte spielt aber der völlig anders entwickelte Schaumkies, der in schmutzig-graugrünen Massen auftritt und die Lagerstätte fast überall vollständig verseucht hat.

Dieser Schaumkies ist der Hauptträger aller Verunreinigungen, die er bei seiner Entstehung aus dem Gel aufgenommen hat, vor allem von Arsen, aber auch von dem wertvollen Thallium.

Diese primären Mineralien sind durch Einfluss von Atmosphärilien und Grubenwässern stark zersetzt und zum Teil umgesetzt worden. Ein Vorgang, der auch heute noch eine grosse Rolle spielt. Die Überdeckung der Lagerstätte von nur rund 100 m klüftigem Dolomit und kiesigen, schwimmsandhaltigen Schichten ermöglicht dauernd den Zutritt von Tagewässern und die muldenförmige Ausbildung der Lagerstätte bewirkt die Zirkulation eines grossen Grundwasserstromes. In diesem Grundwasserstrom hat man eine starke Bildung von Eisen-, Magnesia- und Zinksulfaten festgestellt, ferner erhebliche Mengen von feinstaufgelösten Schlämmen der Lagerstätte. Verschiedene Gutachter, z.B. Niemczyk, haben berechnet, dass in dem jährlich gehobenen Grubenwasser allein ca. 30 000 t Schwebestoffe mitgehoben werden, ein mehrfaches aber durch den Grundwasserstrom weggeführt wird.

Diese Oxydation der Lagerstätte hat erhebliche Umsetzungen und Umlagerungen der Primärmineralien hervorgerufen. So die Entstehung von bedeutenden Mengen Eisenerzen, wahrscheinlich aus dem Eisengehalt des Ankerits (eisenhaltiger Dolomit) und aus den Schwefelkiesen, ferner die Entstehung des Zinkkarbonats aus der Zinkblende sowie die Entstehung von oxydischen Bleierzen (in der Hauptsache Cerussit). Die Umlagerung zeigt sich darin, dass Eisenerze und Galmei weitgehendst auch in den Sulfidteilen der Lagerstätte vorhanden sind, und dass der Cerussit sich über die ganze Lagerstätte in Form von feinen Einlagerungen in Hohlräumen verbreitet hat. Diese fein eingesprengten oxydischen und karbonatischen Zink-, Eisen- und Bleierze sind nassmechanisch nur im geringsten Masse gewinnbar, sie finden sich schliesslich fast restlos im Schlamm der nassmechanischen Aufbereitung, also dem Vorlaufen der Flotation, wieder.

Die starke Oxydation der Lagerstätte bringt Oberflächenveränderungen auch auf allen Sulfid-Mineralien hervor. Die Zinkblende zeigt schon in der anstehenden Lagerstätte ein Ausblühen von Zink- und Eisensulfat, auch die Oberfläche des Bleiglanzes ist angeätzt, es finden sich hier Übergangsmineralien vom Bleiglanz zum Cerussit (Schwarzbleierz). Die Kiese, besonders der Schaumkies, sind durch den Sauerstoff der Sickerwässer angegriffen, alles Erscheinungen, die die spätere selektive Flotation dieser drei Mineralien erschweren müssen.

I. Gewinnung von Stuff- und Waschkiesen in der nassmechanischen Aufbereitung.

Um eine befriedigende Arbeit der nassmechanischen Aufbereitung zu ermöglichen musste das Haufwerk schon in der Grube in Galmei- und Zinkblendehaufwerk getrennt werden. Fur beide Erzsorten war also eine getrennte Aufbereitung vorhanden. Für die Zwecke dieser Arbeit soll nur die Zinkblende-Aufbereitung behandelt werden. Allerdings gelangte auch ein kleiner Teil von oxydischen Erzen mit in das Zinkblendehaufwerk durch die Verschleppung von oxydischen Blei-, Zink- und Eisenerzen auf der anderen Seite auch ein kleiner Teil von Sulfiden mit in das Galmeihaufwerk. Zur Aufbereitung des Galmeis wäre nur so viel zu sagen, dass man aus diesem Galmeihaufwerk nassmechanisch, also durch Schwerkraftverfahren, und durch Flotation, also durch Schwimmverfahren, möglichst alle sulfidischen Blei-, Zink- und Eisenerze herausnahm und den gesamten Rest des Haufwerkes einer Wälzanlage zuführte. (Über die nassmechanische Aufbereitung des Zinkblendehaufwerks siehe Metall und Erz, Heft 5, 1930, "Die Aufbereitung der Deutsch-Bleischarleygrube von Dipl.-Ing. K. Patzschke.")

Bei den spezifischen Gewichten von Bleiglanz - Zinkblende - Pyrit - Dolomit (7,5 - 4,1 - 5 - 3) lag die Schwierigkeit der Trennung nur zwischen Blende und Pyrit. Die Abtrennung des Bleiglanzes machte verhältnismässig wenig Schwierigkeiten, nur ging eben ein nicht unerheblicher Teil als feiner Cerussit und der in der Klassierung entstandene Abrieb direkt in die Schlämme. Ein grosser Teil der Zinkblende hatte keine dichte Struktur noch

viel weniger der Pyrit, der zum grossen Teil als Schaumkies löchrig-porös vorkam, sodass sich die spezifischen Gewichte dauernd überschnitten. Dadurch gelangte ein erheblicher Teil des Kieses in die Zinkblende, aber ebenso ein Teil der porösen Zinkblende in die Berge. Man erhielt dadurch niedrigprozentige Waschkonzentrate, auf der anderen Seite zinkreiche Abgänge. Bei den fallenden Zinkpreisen musste auf eine Erhöhung der Gehalte der Zinkblendekonzentrate unbedingt hingearbeitet werden, um bessere Erlöse zu erzielen. Das geschah in der Weise, dass man in der Zinkblendewäsche zunächst auf den Lesetischen möglichst viel reine Kiesstücke auslas. Auf den Setzmaschinen wurde hinter den Bleiglanzfächern zunächst ein Blei/Kies/Zink-Mittelprodukt, ein sogen. reiches Zwischenprodukt, herausgenommen. Für dieses reiche Mittelprodukt wurde eine besondere Setzabteilung eingerichtet, in der dieses Material unter 3 mm gemahlen aufgegeben wurde und in der man auf den Setzmaschinen hinter den Bleiglanzfächern einen sogen. Waschkies in einer Korngrösse von 1 - 3 mm herauszog. In diesem System war die Klassierung sehr eng, von 0,5 zu 0,5 mm. Man erhielt so 2 Kiesprodukte, einen Klaube-Stuffkies mit etwa 12 % Zn, 1,2 % Pb, 1 % As und 42 % S, und einen Waschkies mit 15 % Zn, 4,5 % Pb, 41 % S und 1,2 - 1,5 % As. Man opferte also einen gewissen Prozentsatz an Blei und Zink vom Haufwerk, um höhere Zinkkonzentrate zu erzeugen. Bei den immer weiter fallenden Zinkpreisen wurde diese Arbeitsweise immer wichtiger, da es nur so gelang, Waschblende mit einem einigermassen befriedigenden Erlös herzustellen.

[Zu dieser Frage sei folgendes Beispiel einer grossen oberschlesischen nassmechanischen Anlage angeführt; ferner sei verwiesen auf die Veröffentlichung in Metall und Erz, Heft 3, 1932, "Einige wirtschaftliche Gesichtspunkte bei der Anreicherung von Zinkblenden von Dipl.Ing.K.Patzschke."

Es wurden in diesem Betriebsjahr 3,6 Vol.-% vom Gesamtvorlaufen = 10 114 t Waschkies mit einem Zinkgehalt von 16,22 %, entsprechend einem Gesamtverlust an Zink von rund 2,50 % herausgewaschen. Bei dieser Arbeitsweise wurden erzeugt:

1) Zinkkonzentrate 131 880 t mit 45,36 % Zn = 59 819 t Zn
2) Waschkies 10 114 t mit 16,22 % Zn = 1 640 t Zn.

Bei Nichtherauswaschen des Kieses hätte man erzeugt:

3) 1) + 2) 141 994 t mit 43,28 % Zn = 61 459 t Zn.

Bei einem Zinkpreis von 14 Gold-Ł und einem Hüttenlohn von 3 Gold-Ł, also einer Verkaufsformel von

$\frac{P}{100}$. (T - 8) - 3 Gold-Ł, ergab sich für 1 t Zinkblende

unter 1), also mit 45,36 % Zn ein Wert von 2,230 Gold-Ł
unter 3), also mit 43,28 % Zn ein Wert von 1,939 Gold-Ł.

Nach dieser Formel betrug der Erlös

	unter 1)	294 092 Gold-Ł
gegenüber Erlös	unter 3)	275 468 Gold-Ł
	mehr	18 624 Gold-Ł
	= rund	372 500 RM

in diesem Betriebsjahr, obwohl man mit den Kiesen 1 640 t Zink und etwas Blei verloren hatte.]

Die Herausnahme von Stuff- und Waschkiesen hatte noch den besonderen Zweck, den Arsengehalt der Waschblende zu verringern. Alle oberschlesischen Waschblenden enthalten einen wechselnden Arsengehalt von 0,3 - 0,6 %, der mit der Zunahme an arsenhaltigem Pyrit steigt und fällt. Der hohe Eisen- und Arsengehalt dieser Waschblenden bedingte eine Minderbezahlung derselben, einmal, da der hohe Eisengehalt in der Muffel Veranlassung zu Zinkverlusten gab und die Haltbarkeit der Muffeln verringerte, andererseits, da der hohe Arsengehalt in der Schwefelsäurefabrikation Schwierigkeiten bereitete und der Wert der Säure durch den Arsengehalt gedrückt wurde. Der Arsengehalt war fast nur an den porösen Schaumkies gebunden, die Zinkblende enthielt praktisch kein Arsen. Die älteren Abfolgen der Kiese in der Lagerstätte, wie der Strahlkies, waren ebenfalls fast arsenfrei. Eigentliche Arsenmineralien konnten nirgends, ausser in ganz geringen Mengen als Jordanit ($Pb_4As_2S_7$), festgestellt werden. Dagegen hatten eingehende mikroskopische Untersuchungen von Ehrenberg, Schneiderhöhn, Wernicke und Eisentraut ziemlich gleichmässig ergeben, dass der Schaumkies als letzte Abfolge bei der Entglasung des bereits festen Geles gewisse Mengen von anderen Substanzen, z.B. Arsen und wahrscheinlich auch Thallium in das Kristallgitter aufgenommen hatte. Chemische Untersuchungen hatten diese Forschungen bestätigt.

Durch das Herauswaschen der Stuff- und Waschkiese wurde erreicht, dass der Arsengehalt der Waschblende durchschnittlich unter 0,5 % herabgedrückt werden konnte und so in der Zinkbezahlung der Hütte keine Einbusse deswegen eintrat.

II. Verwertung der in der nassmechanischen Aufbereitung erzeugten Stuff- und Waschkiese.

a) Abrösten der Kiese, Chlorieren und Laugen der Abbrände für die Herstellung von Lithopone.

Die Verwertung der erzeugten Stuff- und Waschkiese erfolgte, nach entsprechender Zerkleinerung der ersteren, lange Jahre hindurch vor allem aber im Kriege, in Schwefelsäurefabriken benachbarter Werke; obwohl dieses Material mit einem nutzbaren Schwefelgehalt von nur etwa 30 - 32 % Schwefel und dem hohen Arsengehalt kein angenehmes Röstmaterial abgab, wurde dasselbe doch gerade wegen seines hohen Zinkgehalts bei den damaligen hohen Zinkpreisen in grossen Mengen verarbeitet. Der Hauptwert dieser Kiese bestand damals eigentlich weniger im Schwefel, als im hohen Zinkgehalt der Abbrände. Dieser wurde bei mehreren Firmen zur Herstellung von Lithopone verwandt. Bei diesem Verfahren wurden die Abbrände chlorierend geröstet, gelaugt und die Zinksulfatlauge mit BaS zersetzt, wodurch die Bildung der bekannten Zinkfarbe "Lithopone" sich ergab.

$BaS + ZnSO_4 = BaSO_4 + ZnS$.

Die Verwertung dieser Abbrände und damit naturgemäss auch die Verwendung unserer Waschkiese wurde vor etwa drei Jahren eingestellt, in der Hauptsache durch die stark gefallenen Zinkpreise. Angeblich verursachte das chlorierende Rösten, das ja zweimal gemacht werden musste, um möglichst viel Zink in Lösung zu bringen, ferner auch die Laugereinigung zu hohe Kosten, ausserdem war wohl der Erlös aus dem restierenden zink- und bleihaltigen Eisenerzschlamm bei frachtungünstig gelegenen Hütten gleich Null. Ferner dürfte auch die Laugung von

zinkhaltigen Rückständen (Salmiakschlacken und Zinkaschen), ebenso auch die von hochhaltigen Zinkoxyden einfacher und billiger sein, als die schwierigere Verarbeitung von Abbränden für die Herstellung von reinem Zinksulfat.

Dagegen arbeitet heute noch die Sachtleben A.G. am Niederrhein mit chlorierender Abröstung ihrer Meggener Abbrände, die sogar nur 8 - 9 % Zn enthalten, wobei dieser Gesellschaft wohl die günstige Lage zur Eisenhüttenindustrie zugute kommt, ebenso der geringe Pb-Gehalt ihrer Laugerückstände.

b) Verarbeitung der Abbrände auf hüttenmännischem Wege (Schachtofen, Wälz).

Die Verarbeitung derartiger zink-, blei- und schwefelhaltiger Abbrände wurde auch nach verschiedenen anderen Verfahren versucht. So nach dem Verfahren von Gelsenkirchen, bei dem die Abbrände nach vorheriger Brikettierung im Schachtofen unter Verwendung grösserer Mengen Koks heruntergeschmolzen wurden, wobei das Zink sich verflüchtigte und aus dem Gas auf trockenem oder nassem Wege als Material für die Zinkhüttenindustrie abgeschieden wurde. Auch dieses Verfahren scheint wegen der zu hohen Kosten (sehr hohem Stückkoksverbrauch im Schachtofen und Schwierigkeiten in der Betriebsführung), vor allem aber wohl wegen der zu geringen Erlöse für den Zinkstaub eingestellt zu sein.

Die Sachtleben A.G. hatte zur Aufarbeitung ihrer Abbrände in Stürzelberg eine Versuchs-Wälzanlage errichtet und jahrelang in Betrieb gehalten. Man erhielt hier Zinkoxyd und einen Wälzaustrag mit etwa 50 % Fe, der erst nach entsprechender Entschwefelung und Agglomerierung auf einem Sinterapparat dem Schachtofen

zugeführt werden konnte. Auch diese Anlage wurde vorläufig wegen zu hoher Kosten des Verfahrens bei den heutigen schlechten Zinkpreisen eingestellt. Alle weiteren Versuche in dieser und auf anderen Anlagen zur Verarbeitung derartiger Rückstände haben bis heute noch nicht zu einer Grossanlage geführt, sondern stehen noch im Versuchsstadium.

Auch in Oberschlesien wurden wiederholt Versuche angestellt, die Abbrände im Wälzofen aufzuarbeiten. Man hatte dabei die Erfahrung gemacht, dass erst bei etwa 1150° im Ofen unter Zugabe von 35 - 40 % Koks und starker Aufheizung des Ofens eine befriedigende Entzinkung des Materials eintrat. Es gelang so aus oberschlesischen, ausflotierten Abbränden, die etwa noch 6 % Zn, 3 % Pb und 5 % S hatten, eine Eisenschlacke mit ungefähr 0,5 % Zn, 0,16 % Pb, 65,4 % Fe, 2,54 % Ges.S und 7,43 % SiO_2 herzustellen. Dies Verfahren hatte den grossen Nachteil, dass der Abbrand bei dieser hohen Temperatur flüssig wurde. Daran war nicht der Schwefel allein Schuld, sondern die in den Abbränden enthaltene SiO_2, vermehrt durch die im Heizkoks und in der Zusatzfeuerung eingebrachte SiO_2 von insgesamt etwa 7 %, wobei eine Verschlackung des Eisens zu $2FeOSiO_2$ eintrat. Die flüssige Eisenschlacke war für die Ofenausmauerung stark aggressiv, billiges Chamottefutter kam also nicht in Frage, einigermassen bewährt hatte sich die Ausmauerung mit sehr teuren Magnesitsteinen, die Betriebsführung war sehr schwierig, da unbedingt auf gleichmässige Temperatur geachtet werden musste, um ein

um ein Erkalten und Anbacken der Charge im Ofen zu vermeiden. Ich glaube nicht, dass der Wälzofen als solcher überhaupt für dieses Material geeignet ist.

c) Trennung der Abbrände auf Magnetscheidern.

Nahe lag ferner der Gedanke, die Abbrände auf Magnetscheidern in unmagnetische Blei-Zinkblendeprodukte und magnetische Eisenprodukte zu zerlegen. Auch diese Versuche gaben keine befriedigenden Resultate. Das Verfahren, durch vorsichtiges Abrösten des Schwefelkieses ein hoch magnetisches Eisenprodukt (Fe_3O_4) zu erhalten und dadurch eine magnetische Trennung dieses Produktes von der nicht abgerösteten Zinkblende zu erreichen, ist bekannt und wird auch heute noch in einigen Gruben in Amerika ausgeführt. Die Schwierigkeit dieses Verfahrens bestand darin, dass zunächst einmal das Material sehr gut vorklassiert sein musste. Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, dass, wenn die Abröstung nicht unter genau eingehaltenen Hitzegraden und genau regulierter Luftzufuhr erfolgte oder wenn die Abkühlung des Abbrandes nicht unter Luftabschluss vor sich ging, sehr leicht eine Weiteroxydation des Materials auf Fe_2O_3 eintrat, also ein Hämatit entstand, der nur schwach magnetisch war. Folglich bestand der Abbrand aus einem Gemisch von stark magnetischen und schwach magnetischen Eisenpartikelchen.

Ferner war die Verwachsung des Kieses mit der Zinkblende eine derartig innige, dass die einzelnen Teilchen nicht als einheitliches Material anzusprechen waren, sondern zum grossen Teil als eine Verwachsung von Schwefelkies und Zinkblende, von dem

gewöhnlich nur ein Teil, nämlich der Kies abgeröstet war, sodass die magnetischen Eigenschaften dieser Mischmaterialien sich leicht überdecken konnten. So mussten alle mit dem Gross'schen Querkraft-Magnetscheider und dem Wetherill-Kreuzbandscheider vorgenommenen Versuche scheitern. Zur Kontrolle dieser Erfahrung wurden gewisse Mengen Roh-Waschkies im Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule in Breslau bei 850° abgeröstet, auch dieser Versuch verlief erfolglos. Immerhin waren die Resultate der hier sehr vorsichtig abgerösteten Materialien erheblich günstiger als die ersten Materialien von einer benachbarten Schwefelsäurefabrik.

d) Nassmechanische Aufbereitung der Abbrände mit anschliessender Flotation der Blei- und Zinksulfide.

Bei der Untersuchung von oberschlesischen Abbränden ergab sich die Tatsache, dass ungefähr 30 - 40 Vol.-% des Materials der früher reine Pyrit, als ein spezifisch leichtes, poröses Eisenerz vorlagen. Das spezifische Gewicht von etwa 3 - 3,5 lag so weit unter dem der Zinkblende, dass man hoffte, auf nassmechanischem Wege aus dem Abbrand gewisse Vol.-% zink- und bleiarmes Eisenerz abstossen zu können, um so ein Material zu gewinnen, dass ohne besondere Filterung und Trocknung direkt der Agglomerieranlage einer Eisenhütte zugeführt werden konnte. Ferner stimmte der in den Abbränden enthaltene Sulfid-Schwefelgehalt oft fast genau mit dem für den nachgewiesenen Zinkgehalt zur Bildung von Zinkblende nötigen Schwefelgehalt überein, sodass man unter Abrechnung eines gewissen Schwefelgehalts der

Abbrände, der zur Bildung von Bleisulfat gedient hatte, annehmen konnte, dass die Zinkblende im wesentlichen durch die Abröstung so gut wie garnicht angegriffen sei. Nach Tafel (siehe Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde II, Seite 277 und 290) liegt die Entzündungstemperatur bei Zinkblende erst, und zwar bei einer Korngrösse von ½ mm, um 600° herum, bei gröberen Körnern also noch höher, Temperaturen, bei denen der Kies bereits abgeröstet ist. Beim Abrösten in dem alten 3-Etagen-Herreshoffofen und auch bei 5-etagigen Öfen ähnlicher Konstruktion konnte man bei den hier herrschenden, verhältnismässig niedrigen Temperaturen und der kurzen Röstdauer erwarten, dass die Zinkblende zum grössten Teil nur oberflächlich sulfatisiert, in der Hauptsache kaum angeröstet sei. Dagegen war zu erwarten, dass der vorhandene Bleiglanz zum grössten Teil nach der Abröstung als $PbSO_4$ vorliege. Im Hinblick auf die Korngrösse war anzunehmen, dass das grobe Material schwefel- und zinkblendereicher sein musste als das feinere, z.T. durch Dekrepitation entstandene, da eben nach obigen Angaben Feinkorn rascher zündet als Grobkorn. Es wurden deswegen von verschiedenen Schwefelsäurefabriken aus Schlesien und der benachbarten Tschecho-Slowakei Muster der aus oberschlesischen Waschkiesen herrührenden Abbrände nassmechanisch und flotationstechnisch untersucht.

Es wurden zunächst Siebversuche mit diesen Materialien vorgenommen, das Gut < 1 mm wurde auf Richardsklassierern behandelt. Von den aus verschiedenen Abbränden hergestellten Siebversuchen führe ich folgendes Beispiel an:

	Vol.%	% Pb	% Zn	% Fe	% S
8 - 4 mm	0,83	7,09	15,95	36,71	18,35
4 - 2 mm	10,93	6,06	14,82	43,40	14,92
2 - 1 mm	17,30	5,92	13,48	46,43	12,24
Sand I	7,00	9,60	16,68	41,34	12,73
" II	7,50	3,00	9,48	54,60	8,07
" III	12,68	2,74	10,81	53,60	7,91
" IV	5,91	2,57	11,91	52,89	7,85
" V	6,69	2,85	13,56	50,90	8,37
Schlamm	31,16	4,89	5,50	56,60	5,08
	100,00				

Hierbei ist zu bemerken, dass das Material > 4 mm wahrscheinlich durch Zusammenbacken einzelner Körnchen entstanden war. Das Beispiel bestätigte die Tatsache, dass der Schwefelgehalt nach der Feinkorngrösse zu dauernd abnahm, hier also die Abröstung vollkommener war und auch, wie die späteren Waschversuche gezeigt haben, in dem feineren Material das Zink zum grösseren Teil in oxydischer Form vorlag. Ein anderer Siebversuch von ähnlichen Materialien aus früheren Röstperioden ergab folgende Verhältnisse:

	Vol.%	% Pb	% Zn	% Fe	% S
8 - 4 mm	3,63	6,35	29,73	25,17	17,99
4 - 2 mm	12,64	7,86	20,17	38,27	13,20
2 - 1 mm	20,11	6,94	17,12	43,08	10,75
Sand I	10,51	10,27	19,87	37,37	12,25
" II	11,44	3,12	11,38	51,63	6,57
" III	6,18	2,94	10,42	52,81	5,92
" IV	3,26	2,88	8,43	55,28	4,60
" V	2,49	3,49	10,80	52,73	5,94
Schlamm	29,74	4,25	6,49	55,59	3,21
	100,00				

Mit diesen Materialien wurden nassmechanische Waschversuche angestellt in der Form, dass man die Korngrössen unter 4 bis 1 mm auf 5-siebigen Setzmaschinen behandelte und das

Material unter 1 mm auf Schnellstossherden wusch. Man erhielt ein blei- und zinkarmes Eisenerz, ein an Zink und Blei angereichertes Mittelprodukt und einen Feinschlamm, den man in der Herdwäsche nicht verarbeiten konnte.

Metallbilanz 1:

Bezeichnung d. Produkts	Vol.%	% Pb	% Zn	% Fe	% S	Sulfid S %
1. Eisenprod. >1 mm	19,29	0,55	1,40	65,41	1,74	0,80
2. " Sand I	10,43	0,90	1,85	63,77	1,44	0,86
3. " Sand II	5,15	1,10	1,80	60,30	1 48	0,72
4. " Sand III	2,51	1,60	2,30	60,14	1,65	0,93
Sa. Eisenprodukte:	37,38	0,79	1,64	63,90	1,61	0,81
5. Die angereicherten Produkte sämtlicher Kornklassen zusammen betrugen:	44,78	17,20	33,60			
6. Der Primärschlamm betrug:	17,84	4,25	3,50	57,33	2,46	1,10
	100,00	8,75	16,29			

Es wurden also 37,38 Vol.% eines Eisenerzes mit rd. 64 % Fe und einem Gesamt-Schwefelgehalt von 1,61 % S mit einem Pb-Gehalt von 0,79 % Pb und einem Zinkgehalt von 1,64 % Zn erzeugt, also ein Abbrand, der nach entsprechender Agglomerierung auf einem Sinterapparat ein brauchbares Eisenerz für den Schachtofen ergab, ferner ein Mittelprodukt, das selektiv auf Blei- und Zinkkonzentrate ausflotiert wurde, und endlich ein Primärschlamm mit einem Sulfid-Schwefelgehalt von unter 1,5 % SS, dessen Verarbeitung in der Flotation aussichtslos erschien.

Dagegen verlief die selektive Flotation der angereicherten Produkte unter Nr. 5) nach beifolgender Mengenbilanz

verhältnismässig günstig, da der Bleiglanz durch Aufmahlen wieder frische Sulfidoberflächen bekam und die Zinkblende, durch Schwefelkies fast unbeeinflusst, ohne weiteres hochprozentige Konzentrate ergab.

Metallbilanz 2:

Bezeichng. d. Produkts	Vol.%	% Pb	Pb-Inh.	Ausbr.	% Zn	Zn-Inh.	Ausbr.	% Fe	% S
1. Pb-Konz.	15,33	76,62	11,746	68,53	3,30	0,506	1,50		
2. Clean. R.	2,84	35,07	0,996	5,81	13,33	0,378	1,12		
3. Zn-Konz.	48,92	2,50	1,223	7,13	61,62	30,144	89,63	2,24	
4. Clean. R.	4,94	17,85	0,882	5,15	19,24	0,950	2,82	28,87	
5. Abgänge	27,97	8,20	2,293	13,38	5,91	1,653	4,92	50,54	4,01
	100,00		17,140	100,00		33,631	100,00		

Auf Grund dieses Versuches konnte man bei Ausflotation der Mittelprodukte mit einem Pb-Konzentrat von über 75 % Pb bei etwa 70 % Pb-Ausbringen und einem Zn-Konzentrat von über 60 % Zn bei etwa 90 % Zn-Ausbringen rechnen, wobei ungefähr noch 30 Vol.% Abgänge mit etwa 8 % Pb, 6 % Zn und 4 % S verblieben, ein Material, das ebensowenig wie der Primärschlamm unter 6) ohne weiteres für die Eisenindustrie Verwendung finden konnte, dasselbe könnte höchstens infolge seines hohen Fe- und Pb-Gehalts als Eisenzuschlag bei der Bleiverhüttung auf dem Röst-Sinterapparat zugegeben werden. Das Gesamtresultat ist in nachfolgender Tabelle noch einmal zusammengefasst:

Metallbilanz 3:

eichnung rodukts	Vol.%	% Pb	Pb-Inh.	%Zn	Zn Inh.	% Fe	% S	% SS	% Pb-Ausbr.	% Zn-Ausbr.
assm.gew.										
isenprod.	37,38	0,79	0,295	1,64	0,613	63,90	1,61	0,81	3,37	3,76
b-Konz.	8,20	70,00	5,74	3,50	0,287	-	-	-	65,56	1,76
n-Konz.	22,70	2,50	0,568	61,00	13,847	-	-	-	6,48	85,01
lot.Abg.	13,88	10,00	1,388	6,60	0,916	-	-	-	15,93	5,62
rimärschl.	17,84	4,25	0,758	3,50	0,624	57,33	2,46	1,10	8,66	3,85
			8,749		16,287					
) + 5) zus.	31,72	6,76		4,85		-	-	-	24,59	9,47

Dieser erste Versuch, der wirtschaftlich recht günstig erschien, gab Veranlassung zunächst einmal festzustellen, wieviel Abbrände oberschlesischer Herkunft in Schlesien und der benachbarten Tschecho-Slowakei noch überhaupt vorhanden seien. Es ergab sich eine Menge von mindestens 100 000 t mit im Mittel 15 % Zn und 5 % Pb. Allerdings waren diese Materialien, wie sich bald zeigte, auf Schwefelsäurefabriken mit verschiedenen Öfen und unterschiedlicher Röstdauer, infolgedessen nicht einheitlicher Eigenschaften für die Weiterverarbeitung hergestellt. Dies bewiesen folgende Waschversuche, die in der gleichen Weise mit in Deutschland liegendem Material vorgenommen wurden und die wesentlich ungünstiger verliefen. Aufbereitungsvorgang derselbe.

Gesamt-Metallbilanz 4:

Bezeichnung d. Produkts	Vol.%	% Pb	Pb-Inh.	Ausbr.	% Zn	Zn-Inh.	Ausbr.	% Fe	% S
1. Pb-Konz.	4,14	65,00	2,689	47,50	5,40	0,223	1,65		
2. Zn-Konz.	14,26	1,41	0,201	3,55	61,00	8,701	64,55		
3. Kies Zw.Pr.	2,00	15,75	0,315	5,56	23,30	0,466	3,46		
4. Flot.Abg.	10,89	5,84	0,606	11,23	7,78	0,847	6,28	51,51	3,07
5. Nassm.Abg.	38,97	1,43	0,556	9,82	3,37	1,312	9,73	61,35	2,73
6. Primärschl.	29,74	4,25	1,264	22,34	6,49	1,930	14,33	55,59	3,21
	100,00		5,631	100,00		13,479	100,00		

Gesamt-Metallbilanz 5:

Bezeichnung d. Produkts	Vol.%	% Pb	Pb-Inh.	Ausbr.	% Zn	Zn-Inh.	Ausbr.	% Fe	% S
1. Pb-Konz.	2,83	71,88	2,037	41,97	1,65	0,047	0,44		
2. Zn-Konz.	11,59	0,76	0,088	1,81	62,85	7,285	68,38		
3. Kies Zw.Pr.	2,06	9,75	0,201	4,14	17,43	0,359	3,37		
4. Flot.Abg.	12,18	4,13	0,503	10,36	2,59	0,315	2,96	61,43	2,00
5. Nassm.Abg.	40,18	1,25	0,501	10,32	2,32	0,933	8,76	62,17	5,60
6. Primärschl.	31,16	4,89	1,524	31,40	5,50	1,714	16,09	56,60	5,08
	100,00		4,854	100,00		10,653	100,00		

In diesem Falle wurden auch kiesige Zwischenprodukte hinter der Zinkblendeflotation noch herausgeschwommen, um die Flotationsabgänge nach Möglichkeit an Zink und Schwefel zu verarmen. Es gelang nicht, wie beabsichtigt, nassmechanische Abgänge mit unter 2 % Zn-Gehalt herzustellen, es war fraglich, ob man dieselben in normalen Zeiten an eine Eisenhütte verkaufen konnte. Es blieben ausserdem noch etwa 40 % eines ziemlich hoch zink/blei schwefelhatigen Eisenschlammes, den man hüttenmännisch weiter verarbeiten müsste. Derselbe hatte einen Bleigehalt bis zu 4 % und einen Zinkgehalt bis zu 5 %. In diesen Rückständen war die Tatsache überraschend, dass nur rd. 15 % des Zinks als Oxydzink

vorlagen. Wasserlöslich waren überhaupt nur 5 - 6 %, während der vorhandene Sulfid-Schwefelgehalt zwischen 0,5 - 0,6 % lag. Vielleicht war der niedrige Oxyd-Zinkgehalt durch Fehler bei der Extraktion mit Ammoniaklauge entstanden, dadurch, dass nicht alles Zink aus dem scharf gesinterten Material herausgelöst wurde, wahrscheinlicher aber dadurch, dass viel Zink in Form von Ferrit (siehe Prof.Dr.-Ing.V.Tafel "Lehrbuch der Metallhüttenkunde II. Band, S. 282") vorhanden war. Die Bildung von Ferriten ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) war bei der innigen Berührung von Eisen und Zink unter der hier wahrscheinlich vorhandenen hohen Rösttemperatur unvermeidlich, diese Ferrite waren erst in stärkerer H_2SO_4 löslich.

Es wurden ferner Muster von Abbränden benachbarter tschechischer Schwefelsäurefabriken untersucht, die mit 7-Etagen-Herreshofföfen arbeiten. Die Abröstung war hier viel intensiver vor sich gegangen. Man sah im Material bereits eine grosse Menge abgerösteter Zinkblendekörner, ferner war bereits eine erhebliche Sinterung eingetreten, sodass die Versuche, auf nassmechanischem Wege ein Eisenerz abzuscheiden, zweifelhaft erschienen. Dieses Material gab folgende Analyse:

6,20 % Pb, Spuren Oxydblei,
18,40 % Zn, 6,20 % Oxydzink,
42,92 % Fe,
7,39 % S.

Die nassmechanischen Versuche sind misslungen. Man erhielt nur ein Eisenerz mit etwa 7 % Zn, von dem 5 % Oxydzink waren, welches als spezifisch leicht und porös mit dem ebenfalls porösen

Eisenerz in das Eisenkonzentrat ging. Ein mit diesem Material vorgenommener Flotationsversuch, ohne nassmechanische Aufbereitung, ergab folgende Bilanz:

Gesamt-Metallbilanz 6: (7-Etagen-Ofen).

ichnung odukts	Vol.%	% Pb	Pb-Inh.	Ausbr.	% Zn	Zn-Inh.	Ausbr.	% Fe	% S	% SS
-Konz.	1,84	53,61	0,986	15,97	14,93	0,275	1,48	9,18		
ean.R.	1,40	15,80	0,221	3,58	21,24	0,297	1,60	29,27		
-Konz.	12,81	2,10	0,269	4,36	59,12	7,573	40,89	5,40		
ean.R.I	3,60	5,50	0,198	3,20	40,88	1,472	7,95	19,99		
ean.R.II	2,46	6,20	0,153	2,48	26,65	0,656	3,54	34,47		
obabgänge	25,17	5,75	1,447	23,44	10,42	2,623	14,16	53,04	1,63	0,56
inabgänge	52,72	5,50	2,900	46,97	10,67	5,625	30,38	53,01	2,02	0,75
	100,00		6,174			18,521	100,00			

Das Blei schwamm sehr zögernd, es war bereits stark sulfatisiert, wodurch auch die Selektivität gelitten hatte. Ein grosser Teil des Zinks lag in nicht schwimmbarer Form vor, blieb also in den Abgängen. Der Sulfid-Schwefelgehalt der Abbrände zeigte, dass fast alle sulfidischen Materialien restlos entfernt waren. Man konnte bei diesem Material mit einem Pb-Ausbringen von nur etwa 20 % und einem Zn-Ausbringen von nur etwa 50 % max. rechnen. Ähnliches Material, anderer Herkunft, aber aufbereitungstechnisch günstiger, ergab ebenfalls ohne nassmechanische Vorbehandlung folgende Bilanz:

Gesamt-Metallbilanz 7: (5-Etagen-Ofen).

Bezeichnung d.Produkts	Vol.%	% Pb	Pb-Inh.	Ausbr.	% Zn	Zn-Inh.	Ausbr.
1.Pb-Prod.	3,40	67,55	2,297	38,34	8,77	0,298	2,03
2.Clean.R.	2,51	14,50	0,364	6,08	31,01	0,803	5,48
3.Zn-Prod.	14,50	1,70	0,246	4,11	59,64	8,648	59,04
4.Clean.R.	8,58	6,15	0,528	8,81	25,15	2,158	14,73
5.Rückst.	71,01	3,60	2,556	42,66	3,86	2,741	18,72
	100,00		5,991	100,00		14,648	100,00

Man konnte hier mit einem Pb-Ausbringen von etwa über 40 % und einem Zn-Ausbringen von über 70 % rechnen. Es gelang nur höchstens 20 Vol.% verkäufliche Blei- und Zinkkonzentrate aus diesem Material zu erzeugen, keine Waschabgänge; die gesamten Eisenschlammrückstände hatten noch Pb-Gehalte von 4 - 6 % und Zn-Gehalte von etwa 5 %, sodass eine direkte Verarbeitung im Eisenschachtofen garnicht in Frage kam.

Die zum Teil erzielten beachtlichen Erfolge in der flotativen Gewinnung des Zink- und Bleigehalts oberschlesischer Abbrände gaben Veranlassung, auch Versuche mit Abbränden der Sachtleben A.G., aus Meggener Schwefelkiesen herrührend, zu machen. Es war bekannt, dass aus dem Krieg noch, aus der damaligen sehr starken Förderung von Meggener Kiesen sehr grosse Mengen bei Stürzelberg am Niederrhein lagern, und dass ferner heute noch lange nicht alle Abbrände, herrührend aus der Meggener Lagerstätte, aufgearbeitet werden, sodass trotz des Verbrauchs der Homberger Lithoponefabrik die Bestände an diesen Abbränden sich noch vermehren.

Von vornherein bestand ein grosser Unterschied zwischen den Abbränden aus Meggener Kiesen und den Abbränden aus oberschlesischen Waschkiesen, bedingt durch die Verschiedenheit der Erzvorkommen selbst. Der Meggener Kies war ein einheitliches, dichtes Material mit fein eingesprengter Zinkblende, während der oberschlesische Waschkies ein Gemisch von ziemlich groben Körnern darstellte, wozu noch ein gewisser Gehalt an Bleiglanz kam. Damit erübrigte sich für die Meggener Abbrände ohne weiteres die nassmechanische Aufbereitung, da kein grobkörniger Pyrit vorhanden war. Ferner erfolgte wohl die Abröstung der Meggener Kiese - vielleicht durch einen gewissen Kohlenstoffgehalt dieses Materials hervorgerufen - rascher und unter höherer Temperatur. Hierdurch und infolge geringerer Korngrösse der Zinkblendepartikelchen trat stärkere Bildung von Zinkoxyd, aber auch infolge der dichten Struktur des Materials erhebliche Bildung von FeS ein, die die Gewinnung einer hoch prozentigen Zinkblende in der Flotation erschwerte.

Mit diesen Meggener Abbränden wurden verschiedene Versuche vorgenommen, zunächst mit Material aus einer mitteldeutschen Schwefelsäurefabrik. (Siehe Metallbilanz 8).

Metallbilanz 8: (Feinabbrand aus 3-Etagen-Ofen).

Bezeichnung Produkts	Vol. %	% Pb	Pb-Inh.	Ausbr. %	% Zn	Zn-Inh.	Ausbr. %	% Fe	% S	% SS
Zn-Prod.	10,15	1,94	0,197	37,81	49,05	4,978	58,19	8,58		
Clean.R.I	2,93	1,78	0,052	10,00	21,79	0,638	7,46	27,47		
Clean.R.II	1,36	1,12	0,015	2,88	9,75	0,133	1,55	42,31		
Abgänge	85,56	0,30	0,257	49,31	3,28	2,806	32,80	51,81	1,76	0,96
	100,00		0,521	100,00		8,555	100,00			

Das Zn-Ausbringen bei diesem Material betrug ca. 60 % bei einem Konzentratgehalt von 50 %. Der Flotationsabgang aus diesem Abbrand mit einem Zinkgehalt von fast 3,5 % wird kaum Absatz finden.

Mit Abbränden aus Meggener Kiesen aus schlesischen Fabriken, auf 5-etagigen Herreshofföfen geröstet, wurden bessere Erfolge erzielt. Eine Siebanalyse dieser Meggener Abbrände ergab folgendes:

	Vol.%	% Zn	% S	% SS
1. > 3 mm	19,30	7,90	8,04	5,95
2. 3 - 2 mm	16,26	6,20	6,10	4,61
3. 2 - 1 mm	20,51	5,40	5,16	3,81
4. 1 - 0,5 mm	14,81	4,90	4,26	2,85
5. 0,5 - 0,3 mm	4,49	4,90	4,19	2,75
6. 0,3 - 0,1 mm	9,10	5,10	3,82	2,40
7. < 0,1 mm	15,53	4,80	3,14	1,70

Auch hier war in den feinsten Korngrössen die Zinkblende größtenteils oxydiert, das Zinkkonzentrat hatte einen Stich ins Grünliche. Es ergab sich, dass der Kies zum Teil nur in FeS übergegangen war und infolgedessen teilweise mit ins Konzentrat ging. (Siehe nachfolgende Metallbilanz).

Metallbilanz 9:

Bezeichnung d.Produkts	Vol.%	% Zn	Zn-Inh.	Ausbr.	% Pb	% Fe	% S
1.Zn-Konz.	8,74	43,99	3,485	64,52	2,70	9,79	
2.Clean.R.I	1,82	18,64	0,339	5,69	1,15	32,13	
3.Clean.R.II	4,71	7,01	0,330	5,54	0,70	41,61	
4.Grobabgänge	27,24	1,40	0,381	6,39	0,60	54,52	1,22
5.Feinabgänge	57,49	1,85	1,064	17,86	0,75	54,01	1,32
	100,00		5,599	100,00	0,87		

Es war bei diesem Material möglich, durchschnittliche Abgänge mit unter 2 % Zn und einem Schwefelgehalt von unter 1,5 % S bei etwa 54 % Fe im Abgang zu erzeugen, also ein Material, das man ohne weiteres als Eisenerz für eine Agglomerieranlage verwenden könnte.

Dagegen verliefen die Versuche mit Material von der Stürzelberger Halde selbst, aber unbekannter Abröstung, sehr ungünstig. Hier war ein so grosser Teil des Zinks bereits in oxydische Form übergeführt, sodass man bestenfalls nur Abgänge mit 4,5 % Zink, hiervon rd. 3 % Oxydzink, erreichen konnte und infolgedessen nur etwa ein Zn-Ausbringen von 30 % bei Konzentraten von 35 - 40 % Zn erhielt. (Siehe Metallbilanz 10).

Metallbilanz 10:

Bezeichnung d. Produkts	Vol.%	% Zn	Zn-Inh.	Ausbr.	% Pb	% Fe	% S	% SS
1. Zn-Konz.	5,30	34,57	1,832	25,23	1,10	20,09		
2. Clean. R. I	4,24	18,64	0,790	10,88	0,80	30,40		
3. Clean. R. II	5,13	12,72	0,653	8,99	0,75	40,70		
4. Grobabgänge	21,68	4,26	0,923	12,71	1,00	53,17	1,55	0,54
5. Feinabgänge	63,35	4,81	3,062	42,18	0,75	51,23	1,34	0,62
	100,00		7,260	100,00	0,81			

Nur ein Meggener Abbrand also, aus schlesischer Abröstung auf 5-etagigen Herreshofföfen, liess sich soweit durch Flotation entzinken, dass ein brauchbarer Rückstand für Zwecke der Eisenindustrie entstand. (Metallbilanz 9).

e) Abrösten der Waschkiese vor der Flotation.

Die Trennung von Pyrit und Zinkblende war bei Beginn der selektiven Flotation eine der schwierigsten Aufgaben. Man benutzte deswegen auch den Hilfsweg über die vorherige Abröstung, um Mischkonzentrate von Kies und Zink ohne Schwierigkeiten differentiell flotieren zu können. Diesem Verfahren lag die Tatsache zu Grunde, dass die Zündtemperatur des Kieses schon bei bei ungefähr 400° C liegt und dass derselbe bei 600 - 650° C totgeröstet war während die Zündtemperatur der Zinkblende erst bei dieser Endtemperatur lag und man so nach der Abröstung die kaum angegriffene Zinkblende leicht von dem totgerösteten Kies durch einfache Flotation trennen konnte. Es handelte sich hier um die Patente Wentworth und vor allen Dingen Horwood, ebenso von Clark. Schon Taggart erwähnte in seinem "Handbook of Ore Dressing", dass hierbei die Abröstung der schwierigste Punkt des Prozesses wäre, da man nur bei möglichst gleichmässiger Korngrösse in einer bestimmten Röstzeit ein Totrösten des Kieses erreichen könnte, wobei Zinkblende und Bleiglanz aber möglichst unoxydiert bleiben. Die französischen Patente Nr. 12 084 und 412 984 behandeln den gleichen Gegenstand. Ebenso war aus den Versuchen mit verschiedenen Materialien bekannt, unter welchen Bedingungen oberschlesische und auch Meggener Kiese an gewissen Betriebsstellen abgeröstet worden waren. Zur Nachprüfung dieser Bedingungen und für die spätere Verwendung dieser Erfahrungen zur Aufarbeitung unserer Waschkiese wurden deswegen eine Anzahl

Röstversuche mit Kiesen eigner Produktion und auch mit Meggener Kiesen vorgenommen. Die Versuche wurden im Laboratorium zunächst mit Meggener Feinkies angestellt, und zwar in einer gasbeheizten Muffel, Versuche, die natürlich infolge eines ständig vorhandenen grossen Luftüberschusses nur mit gewisser Vorsicht zum Vergleich heranzuziehen waren. Der Zweck war also, in diesem fein verwachsenen Kies bei guter Entschweflung des Kieses, die Zinkblende möglichst unangeröstet bestehen zu lassen, wie dies in 5-etagigen Herreshofföfen bereits erreicht worden war. Die Abröstung wurde bei Temperaturen von 400 - 500°, 500 - 550°, 550 - 600°, 550 - 650° und 650 - 750° ausgeführt. Beifolgende Tabelle und die Figuren 1 und 2 zeigen die Abröstung bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Röstdauer, ebenso sieht man aus den Figuren die in den Abbränden verbliebenen Gesamt-Schwefelgehalte und das Schwefelausbringen. Man erkannte, dass bei einer Temperatur von etwa 600° und einer nicht zu langen Röstdauer (ungefähr 2½ Stunden), eine Oxydation der Zinkblende fast ganz verhütet werden konnte, sodass sich bei einem befriedigenden Schwefelausbringen von etwa 86 % ein gut ausflotierbarer Abbrand ergab, bei dem man verwertbare Rückstände mit unter 2 % Zink gewann.

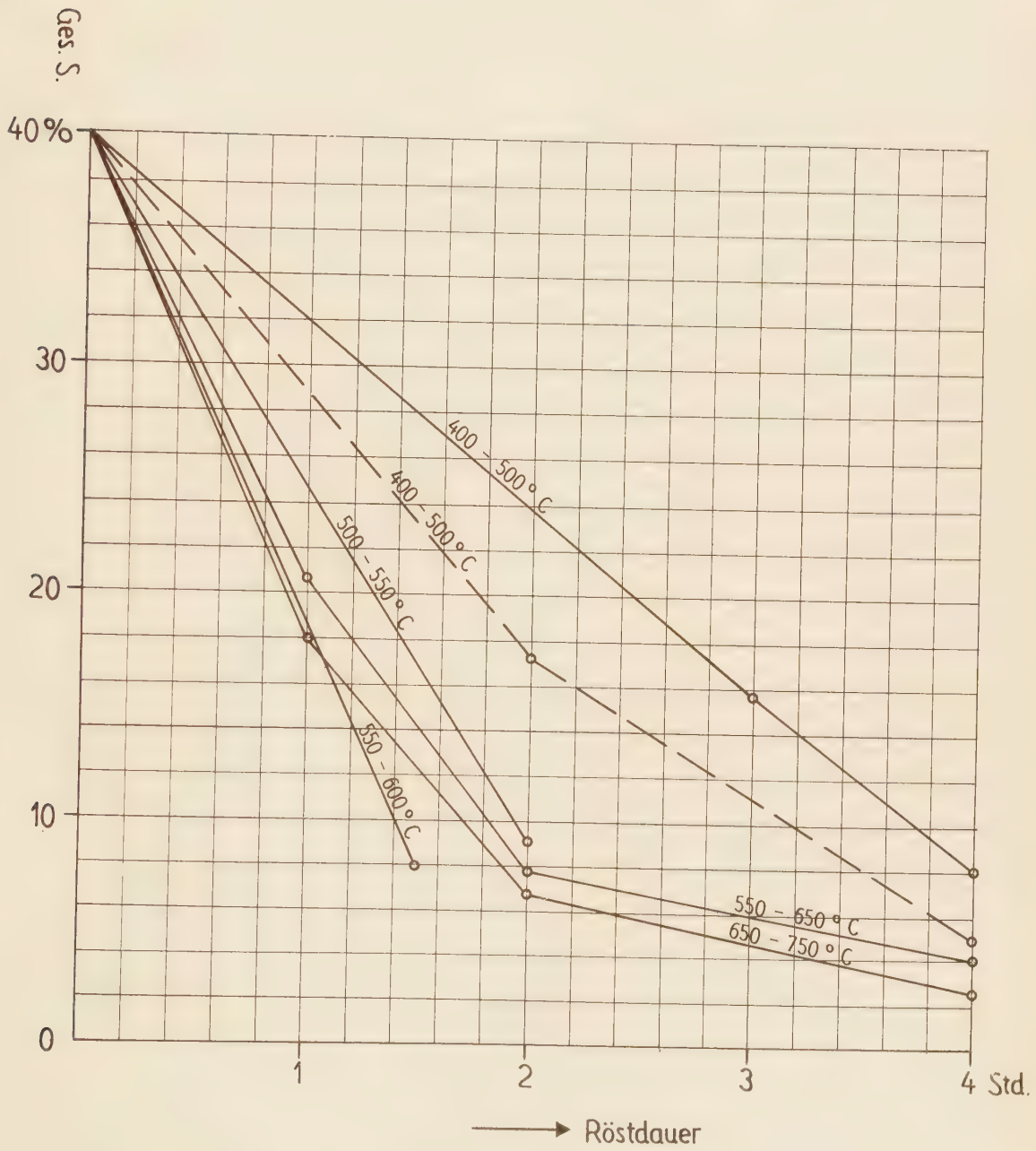
Ferner wurde zu dem gleichen Zweck auf einem zufällig zur Verfügung stehenden 7-etagigen Herreshoffofen ein bestimmtes Quantum oberschlesischer Waschkies, der vorher genau auf 3 - 5 mm abgesiebt wurde, unter genauester Beobachtung der Temperaturen durchgesetzt, um wenigstens einigermassen auf einer Maximaltemperatur von 600 - 650° zu bleiben. Bei diesem Prozess trat ein

Röstversuche mit Meggener Schwefelkies. (41 % S und 8 % Zn).

Vers. Nr.	Material	Rösttemperatur °C	Röstdauer Std.	Gesamtschwefel %	SS an ZnS od. FeS gebunden %	SO_4S %	Pyrit-Schwefel %	Schwefelausbring. %	Röstgutmengenausbring %	Flot. Abgänge % Zn	Flot. Konzentr. % Zn
1	Meggener Kies	400-500	2	17,04	8,26	1,43	7,35	68	74	–	–
2	"	400-500	3	15,77	4,9	1,76	9,11	70	77	1,5	60,32
3	"	400-500	4	7,14	3,23	2,73	1,18	87	74	1,5	58,00
4	"	400-500	4	8,09	3,87	2,09	2,16	86	73	1,63	58,13
5	"	500-550	2	6,9	3,71	2,11	1,08	86	76	–	–
6	"	500-550	2	9,24	7,04	1,36	0,84	83	75	1,35	53,81
7	"	500-550	4	5,79	2,62	2,59	0,58	89	76	2,75	55,71
8	"	550-650	1	20,47	19,2	0,90	0,37	62	75	–	–
9	"	550-600	1½	7,99	6,69	1,23	0,07	86	72	1,8	57,21
10	"	550-650	2	7,70	6,18	1,2	0,32	86	75	2,75	55,00
11	"	550-650	4	3,89	1,6	2,34	–	93	75	6,81	54,6
12	"	650-750	1	18,4	17,6	0,85	–	–	–	–	–
13	"	650-750	2	6,74	4,26	1,79	0,69	88	70	5,9	–
14	"	650-750	4	2,63	0,74	1,91	–	96	67	–	–

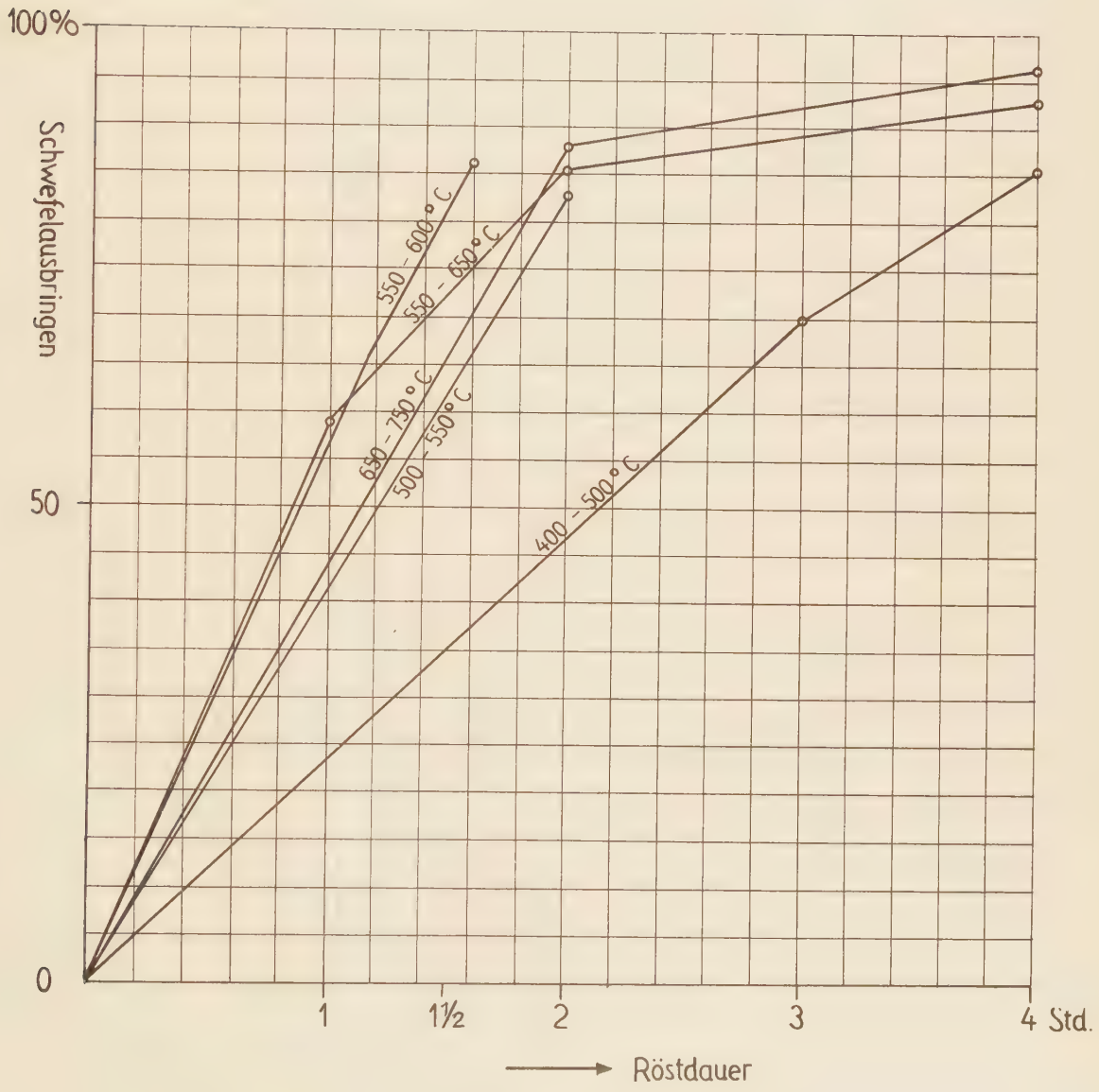
Figur I

Gang der Abröstung bei Meggener Kiesen.



Figur II

Schwefelausbringen bei Abröstung von Meggener Kies.



sehr starker Zerfall der Körner im Ofen ein (Dekrepitation), indem fast 100 % des Kieses durch die Abröstung unter 3 mm zerfielen, die vorherige Absiebung also an sich zwecklos gewesen war. Den Röstvorgang im Ofen erläuterte nachstehende Tabelle, die Rösttemperatur lag bei max. 650 - 700° C.

	Ges.Zn	Ges.S	Sulfat S	Sulfid S
Etage I	13,79 %	37,48 %	2,91 %	34,58 %
" II	15,44 %	26,19 %	0,72 %	25,47 %
" III	16,77 %	20,09 %	0,59 %	19,50 %
" IV	17,98 %	12,05 %	0,64 %	11,41 %
" V	18,53 %	10,32 %	0,68 %	9,64 %
" VI	19,08 %	7,53 %	1,07 %	6,46 %
" VII	18,75 %	5,51 %	1,28 %	4,23 %

Man sah daraus, dass das Röstgut bereits auf der 5.Etage dem erstrebten Ziele am nächsten war, wobei man auf den letzten 3 Etagen jede äussere Luftzufuhr so gut wie vermieden hatte.Der Sulfid-Schwefelgehalt auf der 5. Etage entsprach fast genau dem theoretischen Anteil an der vorhandenen Zinkblende. Die Zinksulfatbildung war daher äusserst gering.

Die Versuche hatten für die Weiterverarbeitung beider Materialien kein besonderes wirtschaftliches Interesse, da sich einmal keine Schwefelsäurefabrik darauf einlassen wollte, die oben bezeichneten Bedingungen bei der Abröstung genau einzuhalten andererseits dieses kombinierte Röstflotationsverfahren nur durchgeführt werden konnte, wenn die Röstanlage sich auf der Grube befand, sodass alle Zwischenfrachten vermieden wurden.

Zusammenfassung.

Die Erzeugung von zink- und bleihaltigen Waschkiesen in den nassmechanischen Aufbereitungen oberschlesischer Erze war

ein Notbehelf, um den Konzentratgehalt der Waschblenden zwecks besserer Erlöse zu erhöhen. Gleichzeitig erreichte man dadurch eine Verringerung des Eisen- und Arsengehalts dieser Produkte und damit günstigere Bedingungen für die Säureherstellung und Zinkdestillation. Der geringe nutzbare Schwefelgehalt von nur etwa 32 % wurde durch den hohen Gehalt der Abbrände an Zink ausgeglichen, der bei Zinkpreisen über etwa 15 Gold-Ł für Lithoponeherstellung benutzt wurde. Geringe Mengen dieser Abbrände liessen sich auch durch nassmechanische Aufbereitung mit anschliessender Flotation der Blei- und Zinksulfide verwerten, die meisten jedoch nur hüttenmännisch, bei den hohen Kosten dieser Verfahren aber auch nur bei Zinkpreisen von über 15 Gold-Ł. Die selektive Abröstung der Roh-Waschkiese vor der Flotation erschien möglich.

Heute sind diese Abbrände infolge der Billigkeit des Zinkmetalls und der Überschwemmung des Marktes mit billigen ausländischen Eisenerzen nicht zu verwerten. Eine einzige Ausnahme bildet die Lithoponefabrik der Sachtleben A.G.

III. Gewinnung von Flotationskiesen hinter der Blei/Zinkflotation der Roherze.

Durch die Einführung der selektiven Flotation auch auf oberschlesischen Blei/Zinkerzgruben, kam die Frage der Trennung von Bleiglanz, Zinkblende und Kies zu einer besseren definitiven Lösung. Nach demselben Prinzip arbeiten heute bereits verschiedene Blei/Zink/Kiesgruben, darunter die sehr bekannte Trepca Mines in Jugoslawien. Bei den oberschlesischen Erzen lag die

Sache schwieriger, da vorläufig bei Fortbetrieb der alten nass-mechanischen Aufbereitung nur ein Schlamm zur Verfügung stand, stand, der zu 80 % aus Abrieb und aus schlammigen Feinmassen, herrührend aus der Lagerstätte, und nur zu 20 % aus aufgemahlenen kiesigen Mittelprodukten bestand.

a) Schwierigkeiten dieses Verfahrens.

Die Schwierigkeiten der ersten Flotationsanlage für dieses Material bestanden darin, dass etwa 25 % in dieser Trübe feinste, tonige, kolloidähnliche Schlämme waren. Die selektive Flotation von Blei/Zink/Kiesmineralien konnte nur in alkalischer Trübe erfolgen, da es nur mit Kalk und Cyannatrium möglich war, das Mitflotieren von Kies bei der Blei/Zinkblendeflotation zu verzögern. Die Trübe musste also zum mindesten in der Zinkblendeflotation stark alkalisch gehalten werden, was durch Zusatz von Kalk oder Soda erreicht werden konnte.

Zur Verfügung stand ein Gebrauchswasser aus einer Teichanlage mit etwa 90 deutschen Härtegraden (90° d), welche durch Sulfate von Ca und Mg verursacht wurden. Durch Zugabe von geringen Mengen Kalk schon beim Mahlen der Erze wurde die Bildung von freier Säure bei Oxydation des Kieses durch Neutralisation derselben unschädlich gemacht und ein Mitaufschwimmen des Kieses in der Bleiflotation vermindert. Eine nochmalige Zugabe von Kalk oder Soda in die Zinkblendeflotation diente zur Aufrechterhaltung der Alkalität der Trübe. Beim Cleanern der Vorkonzentrate in der Zinkflotation wurde durch starke Zugabe von Kalkmilch ($Ca(OH)_2$)

nochmals der Schwefelkies energisch gedrückt, um Zinkkonzentrate mit über 60 % Zink erreichen zu können.

Durch Zugabe von Kalk und Soda traten jedoch in den Gehalten des harten Gebrauchswassers an $CaSO_4$ und $MgSO_4$ Ausfällungen ein. Durch Soda (Na_2CO_3) konnte man die Hauptmengen der beiden Salze ausscheiden. Allerdings war diese Ausfällung bei der normalen Wassertemperatur von 20° C und bei der kurzen Einwirkungszeit nur unvollkommen, die Enthärtung gelang bei einem Zusatz von 2 - 2,5 g/ltr. Soda bis auf 25° d, dabei vollzogen sich in der Hauptsache folgende Umsetzungen:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$
$$MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_3 + Na_2SO_4,$$

hierbei waren $CaCO_3$ unlösliche und $MgCO_3$ schwer lösliche Niederschläge. Der Kalkzusatz wirkte auf $CaSO_4$ nicht ein, dagegen wurde Mg besser gefällt als durch Soda nach folgender Formel:

$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + Mg(OH)_2$, wobei sich durch weitere Zugabe von Na_2CO_3 $= CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$ bildete. Hierbei waren wieder $Mg(OH)_2$ und $CaCO_3$ unlöslich.

Kalk und Soda selbst reagierten, wenn sie zusammentrafen, wie folgt miteinander:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaOH.$$

In diesem Falle entstand also ein höherer Verbrauch an Alkalisierungsmitteln. Man sah, dass eine Enthärtung des Wassers durch Zugabe von Kalk und Soda zum Teil gelang. Diese Enthärtung erschien wünschenswert, da die Wirksamkeit aller Schwimmittel im harten Wasser bedeutend verringert wurde, sowohl die der

Schäumer, aber auch die des Xanthats als Sammler, dass jedoch diese Enthärtung wiederum Veranlassung zu Ausfällungen von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ sowie $Mg(OH)_2$ gab, die als feinste Substanzen wieder bei der selektiven Arbeit Schwierigkeiten verursachten. Die Dosierung musste demgemäss, vor allem bei Kalk, in der genauesten Weise erfolgen, gerade so, dass die genügende Alkalität aufrechterhalten blieb.

Eine Zugabe von 2 g Soda pro Liter Trübe, um das Wasser auf etwa 25° d zu enthärten, hätte ferner sehr hohe Ausgaben bei dem teuren Preis für Soda verursacht, sodass man in diesem Falle es vorzog, lieber durch erhöhte Zugabe von Schwimmitteln, also Pineöl und Xanthat, die Härte des Wassers auszugleichen.

Eine weitere Schwierigkeit war bedingt durch die Art des Mineralvorkommens: durch die teilweise schon in der Lagerstätte eingetretene oberflächliche Oxydation war der Bleiglanz und noch mehr die Zinkblende zu einem erheblichen Teil beim Schwimmen sehr träge. Es fanden sich, wie bereits erwähnt, Übergangsstufen von reinem Bleiglanz über Schwarzbleierz bis zum Bleikarbonat. Ebenso war die Zinkblende oberflächlich verändert, sodass die relativen Schwimmfähigkeiten, wie sie Mayer/Schranz angeben, hier nur bedingte Richtigkeit hatten. Die Hauptschwierigkeit verursachte der durch Oberflächenveränderung in FeS bereits aktivierte Kies, der hierdurch in der Blei-, besonders am Ende der Zinkflotation mitaufschwamm und nur durch sehr genaue Kontrolle der Alkalität der Trübe erfolgreich zu unterdrücken war.

Die Mengen der tonig, kolloidähnlichen feinen Schlämme in dem Roherz, vermehrt um die Ausfällungen der Zugabe von Reagenzien (Kalk und Soda) verzögerten die Flotation, vor allem die der Zinkblende und erschwerten die selektive Arbeit. Man nahm an, dass diese feinen Schlämme die Sulfide in der Erztrübe mit einem Film umhüllen, sodass eine Anlagerung von Sammlerreagenzien und damit auch von Luftblasen unmöglich wurde, wodurch die Flotationszeiten verändert wurden, und die Selektivität leiden musste. (Siehe Eng. and Min. Journal, del Giudice, Juni- und Augustheft 1934). Ferner hatten diese feinen Schlämme stark adsorptive Einwirkung auf die Flotationsreagenzien, wodurch sich der Schwimmittelverbrauch erhöhte. Zunächst versuchte man den schädlichen Einfluss der geflockten Kolloide bei der Kiesflotation durch Zugabe starker Schwimmittel (Schwefelsäure,Wasserglas, Xanthat) zu beheben. Es gelang hierdurch kaum die geringe Flotationsgeschwindigkeit des Kieses zu erhöhen, dagegen gelangten die noch in der Trübe befindlichen träge schwimmenden Blei/Zinkmineralien mit in den Kiesschaum. Der Kies war also unbrauchbar. Man wurde sich darüber klar, dass, solange man die feinen Tonschlämme in der Trübe hatte, eine Erzeugung von zink/bleiarmem und schwefelreichem Kies unmöglich war. Ferner ergab sich aus Versuchen, dass nach wenigstens teilweiser Entfernung der feinen Schlämme der Kies sehr rasch ausflotiert werden konnte, dass aber gleichzeitig auch noch beträchtliche Mengen der noch vorhandenen Blei/Zinkmineralien mitaufschwammen. Man nahm an, dass

durch Abschlämmen der feinen Schlämme im Klarwasserstrom die bisher mit Tonschlammflocken umhüllten Oberflächen aller Sulfidmineralien für die Ölbenetzung geeignet und damit schwimmfähig gemacht wurden.

Zum Beweis dieser Erkenntnis zunächst vorgenommene Tastversuche ergaben folgende Resultate, wobei man einmal (Metallbilanz 11) die Flotationsberge ohne Abschlämmung des feinen Schlammes ausflotierte, im zweiten Fall (Metallbilanz 12) aber zunächst die Trübe über Richardsklassierer leitete, um ein Kies-Flotationsvorlaufen zu erhalten, das weitgehendst von Feinstschlämmen befreit war.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Metallbilanz 11: (Ohne Abschlämmung).

zeichnung Produkts	Vol.%	% Pb	Pb-Inh.	Ausbr.	% Zn	Zn-Inh.	Ausbr.	% S	S-Inh.	Ausbr.	% Fe
ohschlamm	100	3,03	3,03	100	7,00	7,00	100	11,08	11,08	100	
Kiesprod.	10,2	2,70	0,27	8,91	7,11	0,72	10,28	43,51	4,42	39,89	36,53
Clean.R.	6,1	3,75	0,23	7,59	5,24	0,32	4,57	13,36	0,81	7,31	16,90
Blendeh.											
Kiesprod.	5,5	2,15	0,12	3,96	24,28	1,33	19,00	37,07	2,04	18,41	24,89
Clean.R.	5,8	2,90	0,17	5,61	4,64	0,27	3,86	14,62	0,85	7,67	17,71
Berge	72,4	3,10	2,24	73,92	6,03	4,36	62,29	4,09	2,96	26,71	10,32

Es wurden also erreicht:

10,2 Vol.% des Vorlaufens als Kieskonzentrat mit 2,7 % Pb, 7,11 % Zn, 36,53 % Fe und 43,31 % S bei einem S-Ausbringen von knapp 40 %.

Metallbilanz 12: (Mit Abschlämmung).

eichnung rodukts	Vol %	% Pb	Pb-Inh	Ausbr. %	% Zn	Zn-Inh	Ausbr. %	% S	S-Inh.	Ausbr. %	% Fe
nschlamm	100	2,67	2,67	100	7,02	7,02	100	10,83	10,83	100	
iesprod.	11,4	4,20	0,47	17,6	7,21	0,80	11,39	38,54	4,28	39,52	33,70
ies Zn-P.	2,8	1,60	0,04	1,5	40,00	1,12	15,95	38,09	1,07	9,88	15,98
erge	31,8	2,10	0,67	25,1	8,30	2,64	37,61	2,83	0,90	8,31	8,70
bgeschl. rübe	54,3	2,75	1,49	55,8	4,54	2,46	35,04	8,44	4,58	42,29	14,16

Es wurden erreicht:

11,4 Vol.% des Vorlaufens als Kieskonzentrat mit 4,2 % Pb, 7,21 % Zn, 33,7 % Fe und 38,54 % S bei einem S-Ausbringen von 40 %.

Es gelang also, bei dem abgeschlämmten Material die gleichen Mengen Kies bei Verarbeitung von nur etwa der halben Menge Vorlaufen zu erzeugen. Das bedeutete, dass bei dieser Arbeitsweise eine erhebliche Ersparnis an Kraft- und Reagenzienkosten eintreten musste.

Die Reagenzienkosten betrugen bei Material

ohne Abschlämmung:

1 kg Wasserglas, 200 g Xanthat, etwas Pineöl, Ausflotieren von 100 % Schlamm bei 10-%igem Mengenausbringen Kosten je t fertiges Konzentrat . . . . . RM 5,--.

mit Abschlämmung:

1 kg Wasserglas, 150 g Xanthat, etwas Pineöl, Ausflotieren von nur 46 % geschlämmten Material bei 10-%igem Mengenausbringen Kosten je t fertiges Konzentrat . . . . . RM 2,--.

Die beiden Versuche bestätigten das auf Seite 33/34 über die Schwierigkeiten der Flotation in Gegenwart von grossen Mengen feinster Tonschlämme fast kolloidaler Natur Gesagte.

Das Ziel der Kiesflotation bestand nun aber darin, bei möglichst hohem Kiesausbringen einen verkaufsfähigen Flotationskies mit etwa 48 % S, unter 1,5 % Zn und einem Bleigehalt möglichst auch unter 2 % Pb zu erzielen, aus dem ein verwertbarer Abbrand sich ergab, da erfahrungsgemäss der Erlös aus Abbrand fast die Hälfte des Kiespreises deckt. Hierzu war nötig, dass man zunächst durch sorgfältigere Kontrolle der Vermahlung vor der Blei/Zinkflotation das Überkorn beseitigte. Alsdann mussten die Berge der Zinkflotation, das Vorlaufen der Kiesflotation, möglichst weitgehend von den Feinstschlämmen befreit werden, endlich mussten aber auch Reagenzien ausfindig gemacht werden, um die Blei- und Zinkmineralien weitgehendst aus dem Kieskonzentrat auszuhalten.

b) Reagenzien und Apparate.

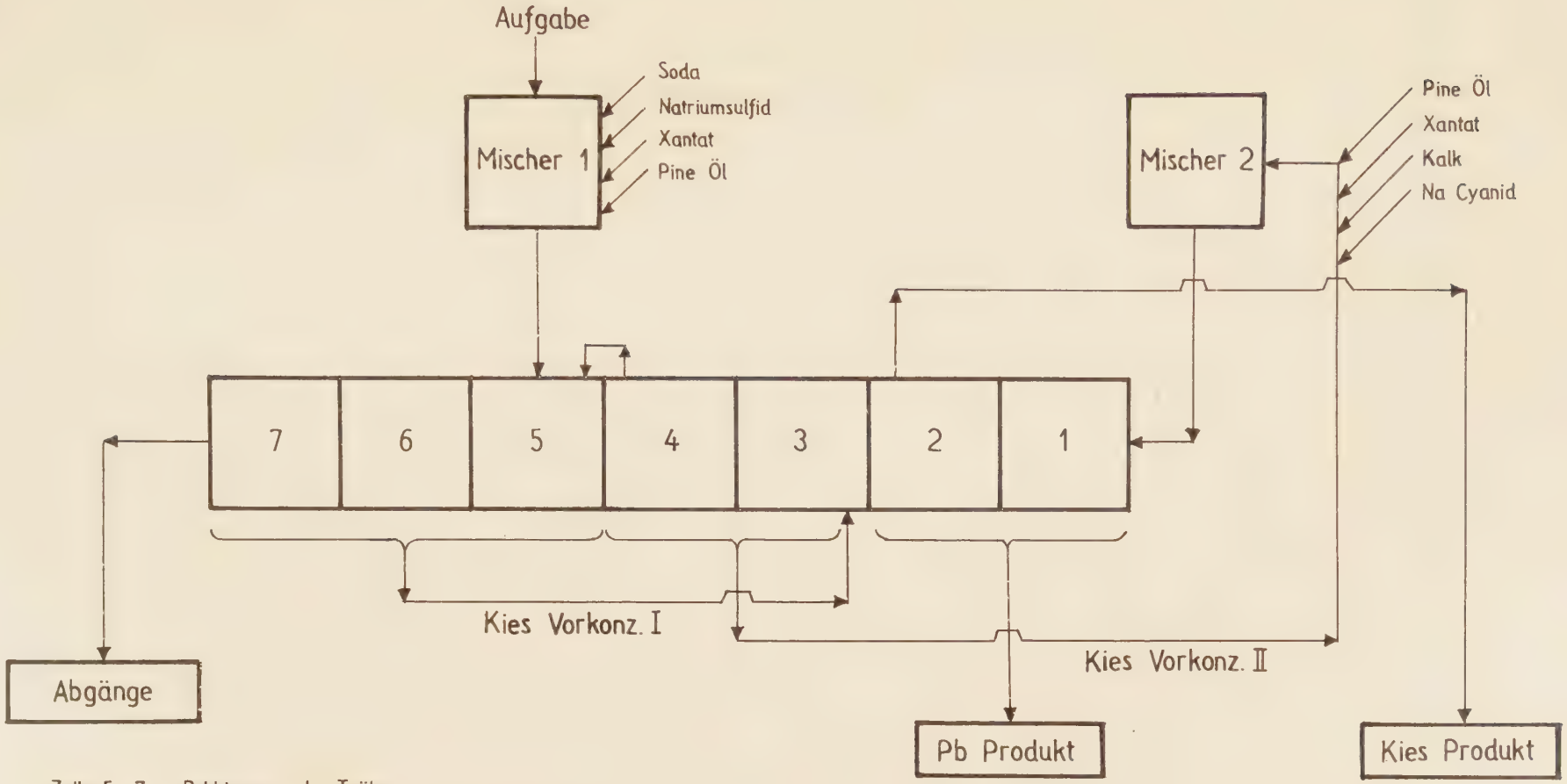
Es zeigte sich, dass Schwefelnatrium ein ausgezeichnetes Drückungsmittel für die Zinkblende war und gleichzeitig den Kies in seiner Schwimmfähigkeit verbesserte. Leider stellte sich heraus, dass bei Vorhandensein von Blei/Karbonatmineralien, die ja in den Schlämmen besonders viel auftraten, das Weissbleierz sulfidisiert und damit schwimmfähig gemacht wurde und so mit in das Konzentrat gelangte. Sofern der Gehalt an Weissbleierz im Vorlaufen der Kiesflotation nicht zu hoch war, bewegten sich die Bleigehalte des Kiesprodukts in erträglichen Grenzen. Nahm aber der Bleikarbonatgehalt zu, so stieg naturgemäss damit der Bleigehalt im Kieskonzentrat, wodurch dasselbe unverwertbar wurde. Im Verfolg dieses Problems gelangte man zu einem Arbeitsgang,

wie er auf beiliegendem Schema dargestellt ist. Gleichzeitig sind daraus auch die verwandten Schwimmittel zu ersehen.

Auf einer Humboldt-Vibratormaschine erzeugte man zunächst aus der entschlämmten Trübe in einer Art "Bulk-Flotation" unter Drücken der Zinkblende ein Vorkonzentrat (Zelle 5 - 7), bestehend aus Kies und Bleimineralien. In der ersten Reinigerstufe (Zelle 3 - 4) wurde die mitgerissene Gangart entfernt, in der zweiten Reinigerstufe (Zelle 1 - 2) wurde unter starkem Drücken des Kieses das Bleierz herausflotiert, der Ablauf der letzten Cleanerzelle Nr.2 ergab einen brauchbaren Kies. Das ausgeschwommene Bleierz mit einem Gehalt von 30 - 40 % Pb wurde über einen Herd geleitet, um daraus die geringen Mengen mitgerissenen Kies zu entfernen. In einer früheren Schaltung wurde in einer zweiten Reinigerstufe unter Zugabe von Kaliumbichromat das Blei gedrückt und der Kies ausgeschwommen. Die erste Schaltungsart hatte sich aber als die wirtschaftlich bessere erwiesen, es hatte sich herausgestellt, dass das Drücken des Bleierzes durch Kaliumbichromat nur eine kurze Zeit wirksam war und der Film von Bleichromat sehr bald durch die starke Agitation der Rührer abgerieben wurde.

Ausser der Humboldt-Vibratormaschine wurden auch versuchsweise MacIntosh-Zellen und M.S.-Unterluftmaschinen für diese Kiesflotation ausprobiert. In Anbetracht der hohen Sedimentationsgeschwindigkeit der Feststoffteilchen in der schlammfreien Flotationstrübe und der hierdurch bedingten Entmischungserscheinungen hatten sich die M.S.-Maschinen mit ihrer intensiven

Stammbaum der Kiesflotation



Zelle 5 – 7 = Rohkies aus der Trübe
Zelle 3 – 4 = Reinigung des Kieses von Kolloiden u. Dolomit
Zelle 1 – 2 = Entbleiung des Kieses
Mischer 1 = Vorbehandlung der Rohtrübe zum Kiesschwimmen
Mischer 2 = Vorbehandlung des Kieskonzentrates II zum Bleischwimmen

mechanischen Agitation am besten bewährt. Luft-Maschinen versandeten infolge der geringen Agitation dieser Apparate sehr rasch.

Beim Umbau der Flotationsanlage für eine Gross-Flotation, wobei in der nassmechanischen Aufbereitung nur noch Bleiglanz und Berge abgestossen wurden, dagegen alle blei/kies/zinkhaltigen Mittelprodukte und Blenden für die Flotation aufgemahlen wurden, wurde gleichzeitig ein M.S.-Apparat aufgestellt, um hinter der Blei/Zinkflotation auch noch den Kies zu gewinnen. Auch hier hatte sich eine Entschlämmung der Flotationsberge vor der Kiesmaschine, bestehend aus einem Dorr-Schüsselklassierer, als notwendig erwiesen. Mit diesem Apparat war es möglich, die Abschlämmung in jeder gewünschten Feinheit vorzunehmen. Aus den entschlämmten Abgängen der Zinkflotation wurde zunächst ein Kiesvorkonzentrat direkt aus der Trübe geschwommen, wobei man durch Zugabe von Schwefelnatrium (Na_2S) den Kies aktivierte und die Zinkblende drückte. Dieses Vorkonzentrat, in dem wenig Blei vorhanden war, wurde einmal gecleanert. Man erhielt so einen Kies mit 48 - 49 % S, ca. 1 - 2 % Pb und unter 1,5 % Zn. Als Schäumer wurde, wie bisher, in der ganzen Flotationsanlage amerikanisches Pineöl verwandt, dessen Ersatz durch Produkte aus deutschen Rohstoffen immer noch nicht gelungen war, sowie Xanthate als Sammler. Von der Verwendung von Ölen (Steinkohlenteerölen) wurde abgesehen. Diese Öle wurden selten in ganz gleichmässiger Beschaffenheit geliefert, ihre innige Verteilung in der Trübe durch die Rührer

gelang nie so gut wie das des wasserlöslichen Xanthats. Ferner klumpten die erzeugten Kieskonzentrate durch ihren Gehalt an schweren Ölen leicht, diese verdampften bei der Abröstung und gelangten so in die SO_2-Gase.

Schädlich war der in den oberschlesischen Kiesen bekannte Arsengehalt, wie bereits auf Seite 3 und 8 dieser Arbeit ausgeführt.

Flotationstechnisch verhielten sich die einzelnen Kiesmineralien verschieden. Der metallisch glänzende, gut kristalline, arsenarme Strahlkies flotierte sehr rasch, erst nach ihm flotierte unter Anwendung stärkerer Flotationsmittel der mehr zersetzte Pyrit mit steigendem Arsengehalt. Der Arsengehalt der Schäume stieg im Laufe der Kiesflotation in folgender Art:

	Vol.%	% Zn	% As
Kies-Fraktion I	12,18	0,20	1,04
" " II	13,45	0,20	1,35
" " III	13,45	0,20	1,55
" " IV	9,66	0,75	2,44

d.h. der Arsengehalt der Kiesprodukte erhöhte sich von etwa 1 % bis auf 2,4 % im letzten Produkt. Der Gesamt-Arsengehalt des Flotationskieses wechselte je nach den Partien der Lagerstätte, aus denen das Roherz stammte, zwischen 1,0 - 1,6 %. Ferner enthielt der Flotationskies einen bedeutenden Gehalt an Tl und zwar 250 g pro t, der eine wertvolle Zugabe bedeutete.

Man hatte es in der Hand, durch mehr oder weniger starkes Ausschäumen des Kieses aus der Trübe, den Arsengehalt der fertigen Kiesprodukte in gewissen Grenzen zu variieren.

IV. Verwertung dieser Flotationskiese.

a) Physikalisches und chemisches Verhalten des Flotationskieses beim Abrösten (Flugstaub, Arsengehalt und Bleigehalt).

Der Flotationskies war ein sehr feines Material und entsprach ungefähr folgender Siebanalyse:

1,5 %	Menge	$>$ 0,2 mm
46,0 %	"	$>$ 0,12 mm
25,8 %	"	$>$ 0,088 mm
14,6 %	"	$>$ 0,075 mm
12,1 %	"	$<$ 0,075 mm.

Da er, vor allem in Ostdeutschland, ein Novum darstellte, begegnete seine Verarbeitung grossen Schwierigkeiten, zunächst durch sein physikalisches Verhalten. Bei der Verarbeitung auf 5 oder 7-Etagen-Herreshofföfen oder Öfen ähnlicher Bauart erfolgte die Zündung dieses feinkörnigen Materials infolge der ausserordentlich vergrösserten Oberfläche sehr rasch auf der obersten Etage schon. Der Ofen bedurfte also in Bezug auf Zugabe des Materials und Führung der Gase ganz besonderer Aufmerksamkeit, damit ein Zusammenbacken des Kieses an der Oberfläche und ein dadurch vor den Rührern entstehendes Schieben des Kieses vermieden wurde. Unter Umständen konnte dadurch das Durchsetzquantum des Ofens gegenüber röscheren Kiesen leiden. Ausserdem entstand beim Abrösten dieses Kieses mehr Flugstaub. Während man normalerweise bei körnigen Kiesen mit nur ca. 1 %

Flugstaubanfall rechnete, hatte man hier etwa 4 % Flugstaubanfall vom Gesamtvorlaufen, von dem man nur einen kleinen Teil wieder aufgeben konnte, während man den grössten Teil infolge seines hohen Arsen-, Blei- und auch Thalliumgehalts aus dem Kreislauf herausnehmen musste zur besonderen Verarbeitung. Der hohe Arsengehalt des Kieses machte eine Verarbeitung in Schwefelsäureanlagen ohne weitgehende Entarsenierung und Reinigung der Gase so gut wie unmöglich, man würde ohne diese eine hoch arsenhaltige Schwefelsäure erzeugen, die man höchstens an Superphosphatfabriken absetzen könnte, vor allem aber würden die feinstmitgerissenen Teile sehr bald die Gasleitungen und Türme verschmieren sowie in der Säure selbst einen starken Absatz an Schlamm verursachen. Noch schwieriger würde ohne weitgehendste Gasreinigung die Verarbeitung dieses Kieses in Kontaktanlagen sein, da vor allem die feinen Bleiteilchen, die sich der Gasreinigung am längsten entzogen, sehr bald die Kontaktmasse verschmieren und unwirksam machten. Bei dem zunächst gemachten Versuch handelte es sich um eine Kontaktanlage. Hier erfolgte die Gasreinigung in der intensivsten Art, zunächst durch stehenden Röhrenkottrell und Auswaschen in Waschtürmen bis zu einer Temperatur von etwa 50° C, also unter den Sublimationspunkt des As_2O_3, und alsdann restlose Beseitigung der noch vorhandenen Pb- und As-haltigen SO_3-Nebel in einem zweiten liegenden Kottrell, sodass die Gase in der Kontaktanlage keinerlei Schaden mehr hervorriefen. (Siehe auch B.Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation I. Bd., Seite 830). In einer anderen Anlage,

einer Kammer-Säureanlage, erfolgte die Reinigung zunächst auch durch einen stehenden Kottrell als Grobreiniger, alsdann durch mehrere Waschtürme bis zum Herunterkühlen der Gase auf 50° C. Während in der Kontaktanlage die so stark heruntergekühlten Gase, durch Wärmeaustauscher mit der Wärme des Kontaktofens entsprechend aufgeheizt, in die Kontaktanlage gingen, musste bei der Kammeranlage erst wieder eine Aufheizung der Gase auf etwa 100°C für die Arbeit in den Bleikammern herbeigeführt werden, und zwar geschah dies durch einen direkt befeuerten, röhrenförmigen Aufheizapparat. Man hätte in diesem Falle vielleicht auch die Aufheizung der Gase durch einen der Kammer vorgebauten Schmiedel-Klencke-Turm bewirken können, sicherer erschien die Aufheizung durch eine Zusatzfeuerung. In beiden Fällen gelang es, den Arsengehalt und auch den Bleigehalt soweit herunterzubringen, dass in beiden Anlagen keinerlei Schwierigkeiten entstanden und praktisch arsenfreie Säure erhalten wurde.

Das Verhalten des Flotationskieses auf den erwähnten 7-etagigen Herreshofföfen zeigten folgende Messungen:

Tabelle I. (Ofen unterbelastet).

	Temp. °C	Ges. S %	Sulfat-S %	Sulfid-S %	Pb %
Etage I	620	24,64	0,74	23,90	2,24
" II	760	22,37	0,50	21,87	
" III	730	18,44	0,48	17,96	
" IV	710	7,02	0,55	6,47	
" V	530	3,23	0,74	2,49	
" VI	dunkel	2,10	0,87	1,33	
" VII	schwarz	1,50	0,91	0,59	1,60

Tabelle II. (Ofen normal belastet).

	Temp °C	Ges.S %	Sulfat-S %	Sulfid-S %	As %
Etage I	720	30,72	0,58	30,14	0,15
" II	780	23,63	0,41	23,22	0,09
" III	740	12,42	0,36	12,06	0,08
" IV	700	3,94	0,57	3,37	0,06
" V	530	2,05	0,74	1,31	0,05
" VI	dunkel	1,91	0,92	0,99	0,07
" VII	schwarz	1,86	1,02	0,84	0,06

In beiden Fällen war eine Abröstung des Kieses unter 2 % Gesamt-Schwefel eingetreten, es fand sichtbar auf den ersten 2 Etagen bei der hohen Temperatur und wahrscheinlich auch veranlasst durch das Eisen der Krähler eine lebhafte Verdampfung von Blei statt. Das Arsen verdampfte in der überwiegenden Menge auf der 1. Etage. Steigerte man den Durchsatz des Ofens noch mehr, so konnte man dies nur durch Beimengung von gröberem Abbrand erreichen, sonst fing der Kies in den oberen Etagen an Schalen zu bilden, sodass er oft aufgestochen werden musste, und an den Rührzähnen setzten sich starke Krusten an. Eine Zinkverdampfung erfolgte bei der niedrigen Temperatur fast garnicht. Man erhielt so einen Abbrand mit ungefähr folgender Durchschnittsanalyse aus mehreren tausend Tonnen:

Fe	63,00 %
Zn	1,80 %
Pb	1,70 %
Cd	0,00 %
As	0,09 %
Cu	0,03 %
Mn	0,04 %
Al_2O_3	0,22 %
CaO	0,48 %
MgO	0,18 %
SiO_2	0,82 %
Ges.S	2,04 %
Cl	Spur.

An gröberem Flugstaub zunächst im Staubkanal hinter dem Ofen fiel 1 % des chargierten Kiesgewichts an. Dagegen wurden nochmals 3 % des Gesamt-Vorlaufens als allerfeinstes blei-, eisen-, arsenhaltiges Produkt in den beiden Kottrells und Waschtürmen aufgefangen. Dieses Material als Mittel aus den beiden Kottrells enthielt ungefähr:

20 - 40,00	%	Pb
2 - 3,00	%	As
0,4 - 0,60	%	Tl
9,00	%	Zn
10 - 20,00	%	Fe
etwa 10,00	%	Ges.S.

b) Nebenprodukte bei der Abröstung (Abbrand, Thallium- und Bleigewinnung aus Flugstäuben).

Der Abbrand bildete ein durch Blei und Zink verunreinigtes Eisenerz, welches infolge seiner grossen Feinheit nicht ohne weiteres im Schachtofen zugegeben werden konnte. (Siehe nachfolgende Siebanalyse).

20 %	>	0,25 mm	(gefrittetes Material)
8 %	>	0,2 mm	
15 %	>	0,14 mm	
17 %	>	0,11 mm	
20 %	>	0,08 mm	
18 %	<	0,08 mm.	

Das Material musste also agglomeriert werden. Zum Agglomerieren dieses feinkörnigen Materials standen 2 Apparate zur Verfügung. Einmal eine feststehende Sinterpfanne ungefähr nach dem Prinzip des Greenawalt-Verfahrens und eine Dwight-Lloydbandanlage der Lurgi. Allein konnte dieser feinstkörnige Abbrand nicht agglomeriert werden infolge seiner dichten Lagerung und da er so gut wie gar keine Kieselsäure als Schlackenbildner enthielt. Man versuchte also unter Zugabe von groben Abbränden einen möglichst

grossen Anteil dieses Abbrandes mit zu agglomerieren. Gleichzeitig wurde durch Zugabe anderer praktisch zink- und bleifreier Abbrände der Gesamtgehalt des fertigen Agglomerats an diesem von den Hochöfnern nicht gern gesehenen Fremdmetallen entsprechend vermindert. In der Sinterpfanne gelang es bei sehr guter Mischung und guter Befeuchtung unter Zugabe von 10 - 15 % feinkörnigem Koks etwa bis zu 30 % des Flotationsabbrandes beizumischen, um noch ein gutes, festes, tragfähiges Agglomerat zu erreichen. Auf der Dwight-Lloydbandanlage ergaben die gemachten Grossversuche, dass man bei entsprechender guter Vorbereitung des Materials etwa 15 - 20 % unseres Abbrandes beimischen konnte, um ebenfalls ein brauchbares Agglomerat zu erreichen. Wesentlich hierbei war, dass man die sonst gekauften schwedischen Magnetitschliche, die in der Korngrösse unserem Abbrand ähnlich waren, durch deutsches Material zum Teil ersetzen konnte. Höhere Beimischungen von dem fraglichen Abbrand ergaben Agglomerationsprodukte mit teilweise ungefritteten Nestern durchsetzt, die das Material nur zum Teil brauchbar machten und eine Repetition des abgesiebten Feinen verlangten. Es erschien möglich, in beiden Fällen bei längerer Dauer des Sinterprozesses und bei Erhöhung des Saugdruckes noch etwas bessere Resultate zu erreichen, man arbeitete bei der Sinterpfanne mit einem Saugdruck bis zu 1100 mm W.S., beim Dwight-Lloydapparat mit einem Saugdruck von 680 mm W.S. Beim Agglomerieren trat in beiden Fällen bei der hier herrschenden hohen Temperatur von 1100 - 1300° C eine erhebliche Verflüchtigung des Bleigehalts der

Charge ein bis zu 60 %, neben einer geringen Zinkverflüchtigung. Der noch vorhandene Arsengehalt im Abbrand wurde restlos ausgetrieben.

Der bleihaltige Flugstaub enthielt, wie oben angegeben, einen Gehalt von 4 - 6 kg Tl pro t Flugstaub. Das wertvolle Thallium wurde auf einem tschechischen Werk als Tl-Sulfat und Tl-Chlorid gewonnen, und zwar nach folgendem Schema:

Der Flugstaub wurde mit Wasser angesetzt und dazu eine entsprechende Menge, etwa 10 %, konzentrierte Schwefelsäure gegeben und die ganze Masse 3 Stunden gekocht. Man erhielt so nach Abkühlung eine thalliumsulfathaltige Lauge und einen praktisch thalliumfreien, bleihaltigen Rückstand, den man Bleihütten zuführte. Aus der klaren Lauge wurde das Thallium mit Salzsäure ausgefällt als Thallium-Rohchlorid. Nach mehrmaligem Auswaschen wurde das Rohchlorid abgenutscht. Dieses Rohchlorid wurde mit der 30-fachen Menge 5-%iger Natriumsulfatlösung 2 Stunden gekocht, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und die vorhandenen Schwermetalle mit Schwefelnatrium ausgefällt. Aus der gefilterten Lauge wurde nach entsprechender Abkühlung das Thallium mit Salzsäure als Thalliumchlorid ausgefällt und nach mehrmaligem Auswaschen abgenutscht. Dieses Reinchlorid konnte alsdann durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure in Thalliumsulfat umgesetzt werden. Die heisse Lauge wurde zur Entfernung der letzten Eisenspuren schwach ammoniakalisch gemacht, wobei das Eisen als Oxydhydrat ausfiel. Die Auskristallisation des Sulfates erfolgte alsdann in schwach

schwefelsaurer Lösung in Steingutschalen. Die erhaltene Kristallmasse wurde nochmals gut ausgewaschen, um die letzten Säurereste zu entfernen, alsdann getrocknet und gemahlen.

Zusammenfassung.

Als Resultat dieser sehr langwierigen Versuche wurde erreicht, dass man hinter der Blei/Zinkflotation noch ein verwertbares Flotationskieskonzentrat erzielte, ein Flotationskies, der bei guter Entarsenierung und Gasreinigung zur Herstellung von Schwefelsäure durchaus geeignet war und dass man bei der Abröstung einen durch seinen hohen Eisengehalt wertvollen Abbrand erhielt, der entsprechend agglomeriert ein brauchbares Eisenerz für den Schachtofen darstellte. Ausserdem gelang die Herstellung wertvoller Thalliumpräparate durch Auslaugung der bei der Abröstung entstehenden blei/thalliumhaltigen Flugstäube.

Volkswirtschaftliche Bedeutung.

Wie vorher bereits festgestellt, liegen heute in etwa 1 000 000 t Abbränden Meggener Provenienz ca. 90 000 t Zink, in Abbränden oberschlesischer Provenienz 15 - 20 000 t Zink. Ausserdem bleiben jährlich in Abbränden Meggener Provenienz weitere 9 000 t Zink aus 100 000 t weiteren Abbränden unausgenützt, ferner lagern in diesen Abbränden Meggener Provenienz etwa 450 000 t Eisen, zu denen jährlich etwa 45 000 t Eisen aus weiteren 100 000 t Abbränden hinzukommen, ebenso lagern in Abbränden oberschlesischer Provenienz 45 000 t Eisen auf verschiedenen Hütten. Man ersieht daraus, welche wertvollen Rohstoffmengen, vor allem

in der heutigen Zeit, unausgenützt bleiben, da alle Versuche zur Aufarbeitung dieser Materialien zur Zeit eingestellt sind. Der Grund hierfür liegt in der allgemeinen Baisse auf dem Zinkmarkt und ebenso in der niedrigen Preisgestaltung für gute schwedische Magnetite. Die Festsetzung eines höheren Preises für Zink, die unausbleiblich ist, wird es möglich machen, die Versuche zur Gewinnung dieser Zink- und Eisenmengen fortzuführen und dadurch der deutschen Volkswirtschaft erhebliche Mengen notwendiger Metalle zuzuführen.

Ferner wurden in dem Haufwerk der oberschlesischen, noch deutschgebliebenen Gruben, jährlich 50 - 60 000 t Schwefelkies mitgefördert, dessen Gewinnung wenigstens mit etwa 60 % möglich ist. Die vorliegende Arbeit gibt einige Fingerzeige, mit welchen Mitteln man durch Zink verunreinigte Kiese, auch aus anderen deutschen Kieslagerstätten, in wertvolle Zink/Kiesprodukte zerlegen kann. Es wird dadurch möglich sein, die Einfuhr von fremden Schwefelkiesen und auch die Einfuhr ausländischer Eisenerze in einem gewissen Umfange einzuschränken und dieselben durch heimische Rohstoffe zu ersetzen. Die Schwierigkeiten der Verarbeitung dieser etwas neuartigen heimischen Rohstoffe sind, wie gezeigt, nicht allzu grosse und könnten durch Zusatzeinrichtungen in Schwefelsäurefabriken und Agglomerieranlagen verhältnismässig leicht behoben werden. Auch die Gewinnung wertvoller seltener Metalle, z.B. Thallium, war möglich.

Die Gewinnung von Flotationskiesen aus der Trübe hinter der Blei/Zinkflotation hatte für Oberschlesien noch eine andere volkswirtschaftliche Bedeutung. In den Bergen der Kiesflotation befanden sich noch ca. 2 % Pb als Cerussit und 4 - 6 % Zink als Galmei. Solange der Schwefelkies in dieser Trübe vorhanden war, gelang es nicht, diese beiden Mineralien auf der hinter die Flotation geschalteten Herdwäsche zu gewinnen. Der Kies überdeckte auf den Herden zum Teil das Bleikarbonat und verunreinigte den Galmei. Ein stark mit FeS_2 durchsetzter Galmei verteuerte seine Verarbeitung im Wälzofen erheblich. Sobald bei den im Wälzofen herrschenden hohen Temperaturen von rund 1100° C das gebildete FeS auszusaigern begann, hatte man im Ofen Ansätze. Durch vorheriges Ausflotieren des Kieses vor der Herdwäsche erhielt man einen Galmei mit unter 2 % S, der praktisch kiesfrei war und ein gutes Wälzvorlaufen bildete. Es gelang auf diese Weise jährlich einige hundert Tonnen Blei in Form von Bleikarbonat und über 1 000 t Zink in Form eines 20-%igen Galmeis mehr zu gewinnen, vor allem aber die Kosten des Wälzverfahrens bei den nunmehr an Zn- und Fe-Sulfidmineralien armen Galmeivorlaufen erheblich zu drücken.

Literaturangaben.

Dr.P.Vageler: Die Schwimmaufbereitung der Erze, 1921.

E.W.Mayer/H.Schranz: Flotation, 1931.

Dr.-Ing.W.Luyken/E.Bierbrauer: Die Flotation in Theorie und Praxis, 1931.

Taggart: Handbook of Ore Dressing.

Dr.-Ing.V.Tafel: Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 1929.

B.Waeser: Handbuch für Schwefelsäurefabrikation.

Eng.and Min.Journ.: Aufsätze über Flotation von G.R.M.del Giudice, April, Mai, Juni und August 1934.

Lebenslauf.

Personalien: Gottfried Kurt Patzschke, geboren am 12.November 1879, Vater Gutsbesitzer F.E. Patzschke in Hain bei Leipzig. Religion evangelisch. Verheiratet, drei Kinder.

Bildungsgang: Volksschule in Hain, humanistisches Gymnasium zu Altenburg, seit 1899 Studium auf der Bergakademie Freiberg, Herbst 1903 Diplomexamen für das Fach eines Markscheiders, Herbst 1905 dasselbe für das Fach eines Bergingenieurs, dazwischen Einjährigenjahr im K.S.J.B.Nr. 12 in Freiberg i/Sa.

Berufsverhältnisse: Eineinhalb Jahr Praxis auf Erz-, Braun- und Steinkohlengruben als Arbeiter und Beamter, ab 1907 Assistent des Generaldirektors bei der Metallgesellschaft zu Frankfurt a/Main, 1907 bis 1912 Leiter von Grubenbetrieben dieser Gesellschaft in Nordafrika, 1913 bis 1917 Abteilungsdirektor der Rheinisch-Nassauischen Bergwerks- und Hütten A.G. zu Stolberg/Rhld., Grubenabteilung Holzappel/Wellmich und Wiesloch. August 1914 bis März 1915 Kriegsteilnehmer. Ende 1917 Vorstandsmitglied der Blei- und Silberhütte Braubach zu Braubach a/Rhein. Ab 1923 Bergwerksdirektor bei der Berzelius Metallhütten A.G., Duisburg/Rhld. Seit April 1928 Zentralleitung für das Aufbereitungswesen bei der Bergwerksgesellschaft Georg von Giesche's Erben, Breslau.